

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-167630

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.CI.

H01B 1/06
H01B 1/12
H01L 31/04
H01M 14/00

(21)Application number : 2000-057820

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.2000

(72)Inventor : WARIISHI KOJI

(30)Priority

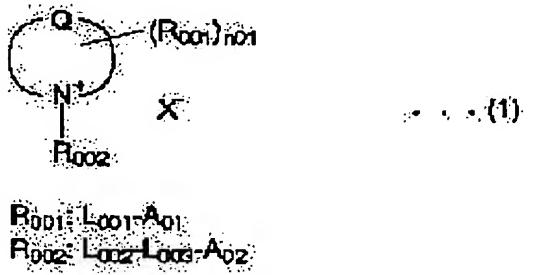
Priority number : 11277322 Priority date : 29.09.1999 Priority country : JP

(54) ELECTROLYTE COMPOSITION, PHOTOELECTRIC TRANSDUCER AND PHOTOOELECTROCHEMICAL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric transducer exhibiting durability and photoelectric conversion characteristics, as well as a photooelectrochemical cell comprising the photoelectric transducer.

SOLUTION: Disclosed herein are an electrolyte composition containing a compound represented by the following formula 1, and a photoelectric transducer and a photooelectrochemical cell: where Q represents an atomic group capable of forming a 5- or 6-membered ring aromatic cation together with a nitrogen atom, R001 represents L001-A01 (A01 represents a substituent when L001 represents a linkage, or A01 represents a hydrogen atom or a substituent when L001 represents a divalent linking group), n01 represents an integer of 0 or 1 or more which is a number less than a maximum number of the R001 which can be present on the group Q, R002 represents L002-L003-A02 (L002 represents a substituted or unsubstituted alkylene group or a substituted or unsubstituted alkenylene group, L003 represents a divalent linking group, and A02 represents a hydrogen atom or a substituent), X- represents an anion, and at least one of A01 and A02 is a substituent having a pKa of 3 to 15, of a conjugate acid of a compound consisting of hydrogen bonded thereto.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

[converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-167630

(P2001-167630A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 B 1/06
1/12
H 01 L 31/04
H 01 M 14/00

識別記号

F I

H 01 B 1/06
1/12
H 01 M 14/00
H 01 L 31/04

テマコード(参考)

A 5 F 0 5 1
Z 5 G 3 0 1
P 5 H 0 3 2
Z

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 49 頁)

(21)出願番号 特願2000-57820(P2000-57820)
(22)出願日 平成12年3月2日(2000.3.2)
(31)優先権主張番号 特願平11-277322
(32)優先日 平成11年9月29日(1999.9.29)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

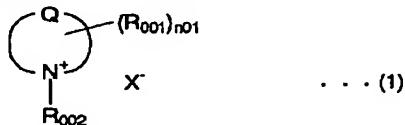
(71)出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者 割石 幸司
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
(74)代理人 100080012
弁理士 高石 橘馬
Fターム(参考) 5F051 AA14
5G301 CA30 CD01
5H032 AA06 AS16 CC17 EE02 EE03
EE16 EE18 EE20 HH00 HH01

(54)【発明の名称】 電解質組成物、光電変換素子及び光電気化学電池

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 耐久性及び光電変換特性を示す光電変換素子、並びにかかる光電変換素子からなる光電気化学電池を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1) :



R001: L001-A01

R002: L002-L003-A02

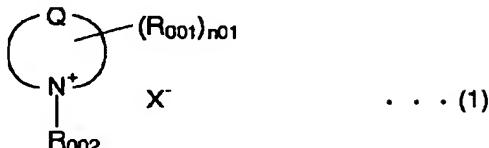
(ただし、Qは窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表し、R001はL001-A01(L001が結合を表すときA01は置換基を表し、L001が2価連結基を表すときA01は水素原子又は置換基を表す。)を表し、n01は0、又は1以上Q上に存在可能なR001の数の最大値以下の整数を表し、R002はL002-L003-A02(L002は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を、L003は結合又は2価連結基を、A02は水素原子又は置換基を表す。)を表し、X-は

アニオンを表し、A01及びA02のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3~5である置換基である。)により表される化合物を含む電解質組成物、並びに光電変換素子及び光電気化学電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1) :

【化1】

 $R_{001}: L_{001}-A_{01}$ $R_{002}: L_{002}-L_{003}-A_{02}$

(ただし、Qは窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表し、

L_{001} は $L_{001}-A_{01}$ (L_{001} は結合又は2価連結基を表し、 L_{001} が結合を表すとき A_{01} は置換基を表し、 L_{001} が2価連結基を表すとき A_{01} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、
 n_{01} は0、又は1以上Q上に存在可能な R_{001} の数の最大値以下の整数を表し、

R_{002} は $L_{002}-L_{003}-A_{02}$ (L_{002} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{003} は結合又は2価連結基を表し、 A_{02} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、

X^- はアニオンを表し、

R_{001} 及び R_{002} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、

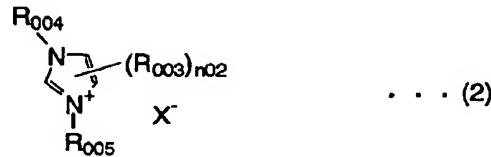
A_{01} 及び A_{02} のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3~15である置換基である。)により表される化合物を含むことを特徴とする電解質組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の電解質組成物において、前記Qの構成原子は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれることを特徴とする電解質組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の電解質組成物において、前記Qが窒素原子と共に形成する5又は6員環の芳香族カチオンはイミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンであることを特徴とする電解質組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の電解質組成物において、前記一般式(1)により表される化合物は下記一般式(2) :

【化2】

 $R_{003}: L_{004}-L_{005}-A_{03}$ $R_{004}: L_{006}-L_{007}-A_{04}$ or H $R_{005}: L_{008}-L_{009}-A_{05}$

(ただし、 R_{003} は $L_{004}-L_{005}-A_{03}$ (L_{004} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{005} は結合又は2価連結基を表し、 A_{03} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、
 n_{02} は0~3の整数を表し、

R_{004} は水素原子又は $L_{006}-L_{007}-A_{04}$ (L_{006} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{007} は結合又は2価連結基を表し、 A_{04} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、

R_{005} は $L_{008}-L_{009}-A_{05}$ (L_{008} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{009} は結合又は2価連結基を表し、 A_{05} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、

X^- はアニオンを表し、

R_{003} ~ R_{005} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、

A_{03} ~ A_{05} のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3~15である置換基である。)により表されることを特徴とする電解質組成物。

【請求項5】 請求項1~3のいずれかに記載の電解質組成物において、前記一般式(1)により表される化合物は下記一般式(3) :

 $R_{006}: L_{010}-L_{011}-A_{06}$ $R_{007}: L_{012}-L_{013}-A_{07}$

(ただし、 R_{006} は $L_{010}-L_{011}-A_{06}$ (L_{010} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{011} は結合又は2価連結基を表し、 A_{06} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、
 n_{03} は0~5の整数を表し、

R_{007} は $L_{012}-L_{013}-A_{07}$ (L_{012} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{013} は結合又は2価連結基を表し、 A_{07} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、

X⁻はアニオンを表し、

R006及びR007のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、

A06及びA07のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3～15である置換基である。)により表されることを特徴とする電解質組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の電解質組成物において、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3～15である置換基はイミダゾリル基又はピリジル基であることを特徴とする電解質組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の電解質組成物において、溶媒含有量は電解質組成物全体の10質量%以下であることを特徴とする電解質組成物。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の電解質組成物において、前記X⁻がヨウ化物イオン、NCS⁻、BF₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、又は下記一般式(AN-1)及び(AN-2)：

【化4】



(ただし、R013は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、パーカルオロアルキル基、或いは置換又は無置換のアリール基を表し、R014は置換又は無置換のアルキル基、パーカルオロアルキル基、或いは置換又は無置換のアリール基を表す。)のいずれかにより表されるアニオンであることを特徴とする電解質組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の電解質組成物において、前記一般式(1)により表される化合物以外にヨウ素塩及び/又はヨウ素を含有することを特徴とする電解質組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の電解質組成物において、光電気化学電池に用いられることを特徴とする電解質組成物。

【請求項11】 導電層、感光層、電荷移動層及び対極を有する光電変換素子において、前記電荷移動層は請求項1～10のいずれかに記載の電解質組成物を含有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項12】 請求項11に記載の光電変換素子において、前記感光層は色素によって増感された微粒子半導体を含有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項13】 請求項12に記載の光電変換素子において、前記微粒子半導体は金属カルコゲニド微粒子から構成されることを特徴とする光電変換素子。

【請求項14】 請求項13に記載の光電変換素子において、前記金属カルコゲニド微粒子は酸化チタン微粒子を含むことを特徴とする光電変換素子。

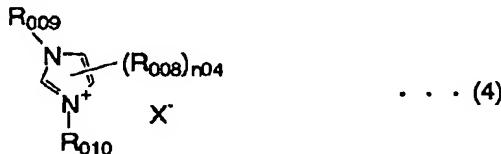
【請求項15】 請求項12～14のいずれかに記載の光電変換素子において、前記色素は金属錯体色素及び/又はポ

リメチン色素であることを特徴とする光電変換素子。

【請求項16】 請求項11～15のいずれかに記載の光電変換素子からなることを特徴とする光電気化学電池。

【請求項17】 下記一般式(4)：

【化5】



R008: L₀₁₄-A₀₈

R009: L₀₁₅-A₀₉ or H

R010: L₀₁₆-A₁₀

(ただし、R008はL₀₁₄-A₀₈(L₀₁₄はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、A₀₈は水素原子又は置換基を表す。)を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、n04は0～3の整数を表し、

R009は水素原子又はL₀₁₅-A₀₉(L₀₁₅はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、A₀₉は水素原子又は置換基を表す。)を表し、

R010はL₀₁₆-A₁₀(L₀₁₆はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、A₁₀は水素原子又は置換基を表す。)を表し、X⁻はアニオンを表し、

A₀₈～A₁₀のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3～15である置換基である。)により表されることを特徴とするイミダゾリウム化合物。

【請求項18】 下記一般式(5)：

【化6】



R011: L₀₁₇-A₁₁

R012: L₀₁₈-A₁₂

(ただし、R011はL₀₁₇-A₁₁(L₀₁₇はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、A₁₁は水素原子又は置換基を表す。)を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、n05は0～5の整数を表し、

R012はL₀₁₈-A₁₂(L₀₁₈はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、A₁₂は水素原子又は置換基を表す。)を表し、X⁻はアニオンを表し、

A₁₁及びA₁₂のうち少なくとも1つは、それに水素を付加

してなる化合物の共役酸のpKaが3～15である置換基である。)により表されることを特徴とするピリジニウム化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐久性及び電荷輸送能に優れた電解質組成物、かかる電解質組成物を用いた光電変換素子、並びにその光電変換素子からなる光電気化学電池に関する。さらに本発明は、前記電解質組成物に用いることができる新規なイミダゾリウム化合物及びピリジニウム化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から電池、キャパシター、センサー、表示素子、記録素子等の電気化学的素子の電解質として電解質塩を溶媒に溶解した液状電解質が用いられてきた。しかしこのような液状電解質を用いた電気化学的素子は、長期間の使用又は保存の間に液漏れが発生することがあり、信頼性に欠ける。

【0003】Nature, 第353巻, 第737～740頁, 1991年、米国特許4927721号等は色素により増感された微粒子半導体を用いた光電変換素子及びこれを用いた光電気化学電池を開示しているが、これらにおいても電荷移動層に液状電解質を用いているため、長期間の使用又は保存の間に電解液が漏洩又は枯渇し、光電変換効率が著しく低下したり、素子として機能しなくなったりすることが懸念されている。

【0004】このような状況下で、国際特許93/20565号は固体電解質を用いた光電変換素子を開示した。また日本化学会誌, 7, 484頁(1997)、特開平7-2881142号、SolidState Ionics, 89, 263 (1986) 及び特開平9-27352号は、架橋ポリエチレンオキサイド系高分子化合物を用いた固体電解質を含む光電変換素子を提案した。しかしながら、これらの固体電解質を用いた光電変換素子は光電変換特性、特に短絡電流密度が不十分であり、加えて耐久性も十分ではない。

【0005】また、電解液の漏洩及び枯渇を防止し、光電変換素子の耐久性を向上させるために、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等を電解質とする方法が開示されている(WO95/18456号、特開平8-259543号、電気化学, 第65巻, 11号, 923頁(1997年)等)。これらの塩は室温において溶融状態にあり、室温溶融塩と呼ばれる。この方法では水や有機溶媒等の、電解質を溶解させる溶媒が不要或いは少量で済むため、電池の耐久性が向上する。しかしながら、これらの室温溶融塩を用いた光電変換素子は開放電圧が低く、光電変換効率が良くない。

【0006】

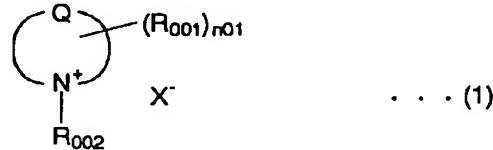
【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、耐久性及び電荷輸送能に優れた電解質組成物、この電解質組成物を用いたために、優れた耐久性及び光電変

換特性を示す光電変換素子、並びにかかる光電変換素子からなる光電気化学電池を提供することである。本発明のもう1つの目的は、前記電解質組成物に用いることができる新規なイミダゾリウム化合物及びピリジニウム化合物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み銳意研究の結果、本発明者は、下記一般式(1)：

【化7】



$R_{001}: L_{001}-A_{01}$

$R_{002}: L_{002}-L_{003}-A_{02}$

(ただし、Qは窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表し、R₀₀₁はL₀₀₁-A₀₁(L₀₀₁は結合又は2価連結基を表し、L₀₀₁が結合を表すときA₀₁は置換基を表し、L₀₀₁が2価連結基を表すときA₀₁は水素原子又は置換基を表す。)を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、n₀₁は0、又は1以上Q上に存在可能なR₀₀₁の数の最大値以下の整数を表し、R₀₀₂はL₀₀₂-L₀₀₃-A₀₂(L₀₀₂は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、L₀₀₃は結合又は2価連結基を表し、A₀₂は水素原子又は置換基を表す。)を表し、X⁻はアノイオンを表し、R₀₀₁及びR₀₀₂のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、A₀₁及びA₀₂のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3～15である置換基である。)により表される化合物を含む電解質組成物は、優れた耐久性及び電荷輸送能を示すことを発見し、本発明に想到した。

【0008】本発明の光電変換素子は、導電層、感光層、電荷移動層及び対極を有し、その電荷移動層が上記電解質組成物を含有する。また、本発明の光電気化学電池は、上記光電変換素子からなる。

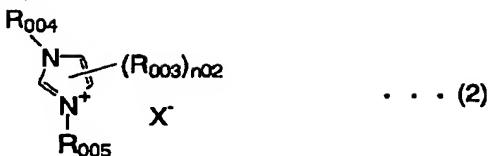
【0009】本発明ではまた下記条件を満たすことにより、一層優れた光電変換特性及び耐久性を有する電解質組成物、光電変換素子並びに光電気化学電池が得られる。

【0010】(1) Qの構成原子は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれるのが好ましい。

【0011】(2) Qが窒素原子と共に形成する5又は6員環の芳香族カチオンは、イミダゾリウムカチオン又はピリジニウムカチオンであるのが好ましい。

【0012】(3) 一般式(1)により表される化合物は、更に下記一般式(2)：

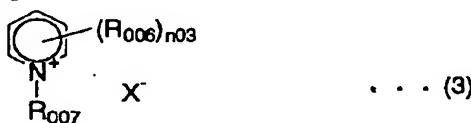
【化8】



$R_{003}: L_{004}-L_{005}-A_{03}$
 $R_{004}: L_{006}-L_{007}-A_{04}$ or H
 $R_{005}: L_{008}-L_{009}-A_{05}$

(ただし、 R_{003} は $L_{004}-L_{005}-A_{03}$ (L_{004} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{005} は結合又は2価連結基を表し、 A_{03} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、 $n02$ は0～3の整数を表し、 R_{004} は水素原子又は $L_{006}-L_{007}-A_{04}$ (L_{006} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{007} は結合又は2価連結基を表し、 A_{04} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、 R_{005} は $L_{008}-L_{009}-A_{05}$ (L_{008} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{009} は結合又は2価連結基を表し、 A_{05} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、 X^- はアニオンを表し、 $R_{003} \sim R_{005}$ のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、 $A_{03} \sim A_{05}$ のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3～15である置換基である。) 、又は下記一般式(3)：

【化9】



$R_{006}: L_{010}-L_{011}-A_{06}$
 $R_{007}: L_{012}-L_{013}-A_{07}$

(ただし、 R_{006} は $L_{010}-L_{011}-A_{06}$ (L_{010} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{011} は結合又は2価連結基を表し、 A_{06} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、 $n03$ は0～5の整数を表し、 R_{007} は $L_{012}-L_{013}-A_{07}$ (L_{012} は置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、 L_{013} は結合又は2価連結基を表し、 A_{07} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、 X^- はアニオンを表し、 R_{006} 及び R_{007} のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよく、 A_{06} 及び A_{07} のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3～15である置換基である。) により表されるのが好ましい。

【0013】(4) それに水素を付加してなる化合物の

共役酸のpKaが3～15である置換基はイミダゾリル基又はピリジル基であるのが好ましい。

【0014】(5) 電解質組成物の溶媒含有量は電解質組成物全体の10質量%以下であるのが好ましい。

【0015】(6) X^- はヨウ化物イオン、 NCS^- 、 BF_4^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、又は下記一般式(AN-1)及び(AN-2)：

【化10】



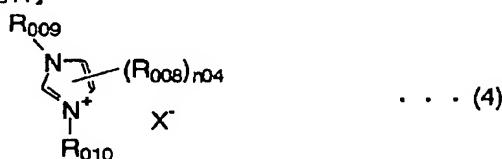
(ただし、 R_{013} は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、パーフルオロアルキル基、或いは置換又は無置換のアリール基を表し、 R_{014} は置換又は無置換のアルキル基、パーフルオロアルキル基、或いは置換又は無置換のアリール基を表す。) のいずれかにより表されるアニオンであるのが好ましい。

【0016】(7) 電解質組成物は一般式(1)により表される化合物以外にヨウ素塩及び／又はヨウ素を含有するのが好ましい。

【0017】(8) 光電変換素子において、感光層は色素によって増感された微粒子半導体を含有するのが好ましい。その微粒子半導体は金属カルコゲニド微粒子から構成されるのが好ましく、金属カルコゲニド微粒子は酸化チタン微粒子を含むのが好ましい。色素は金属錯体色素及び／又はポリメチン色素であるのが好ましい。

【0018】また、本発明の電解質組成物においては、下記一般式(4)：

【化11】



$R_{008}: L_{014}-A_{08}$
 $R_{009}: L_{015}-A_{09}$ or H
 $R_{010}: L_{016}-A_{10}$

(ただし、 R_{008} は $L_{014}-A_{08}$ (L_{014} はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、 A_{08} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、 $n04$ は0～3の整数を表し、 R_{009} は水素原子又は $L_{015}-A_{09}$ (L_{015} はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、 A_{09} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、 R_{010} は $L_{016}-A_{10}$ (L_{016} はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、 A_{10} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、 X^- はアニオンを表し、 $A_{08} \sim A_{10}$ のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3～15である置換基であ

る。)により表される新規なイミダゾリウム化合物、及び下記一般式(5)：

【化12】



$\text{R}_{011}: \text{L}_{017}\text{-A}_{11}$

$\text{R}_{012}: \text{L}_{018}\text{-A}_{12}$

(ただし、 R_{011} は $\text{L}_{017}\text{-A}_{11}$ (L_{017} はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、 A_{11} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、 $n05$ は0~5の整数を表し、 R_{012} は $\text{L}_{018}\text{-A}_{12}$ (L_{018} はアルキレン基、-0-又はこれらをそれぞれ1つ以上組み合わせてなる2価連結基を表し、 A_{12} は水素原子又は置換基を表す。) を表し、 X^- はアニオンを表し、 A_{11} 及び A_{12} のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3~15である置換基である。)により表される新規なピリジニウム化合物を好適に用いることができる。

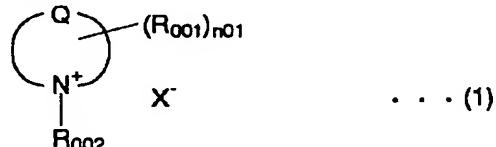
【0019】

【発明の実施の形態】 [1] 電解質組成物

本発明の電解質組成物は、化学反応、金属メッキ等の反応媒、CCD(電荷結合素子)カメラ、種々の光電変換素子、電池等に用いることができるが、リチウム二次電池又は半導体を用いた光電気化学電池に用いるのが好ましい。以下、本発明の電解質組成物の各構成成分について詳述する。

【0020】 (A) 一般式(1)により表される化合物
本発明の電解質組成物は下記一般式(1)：

【化13】



$\text{R}_{001}: \text{L}_{001}\text{-A}_{01}$

$\text{R}_{002}: \text{L}_{002}\text{-L}_{003}\text{-A}_{02}$

により表される化合物を含む。この化合物は低融点の塩、いわゆる溶融塩であるのが好ましく、常温(25°C附近)で液体である化合物、いわゆる室温溶融塩であるのがより好ましい。一般式(1)により表される化合物の融点は100°C以下であるのが好ましく、80°C以下であるのがより好ましく、60°C以下であるのが特に好ましい。

【0021】 一般式(1)により表される化合物が室温溶融塩である場合、この化合物は溶媒をほとんど用いず電解質として使用できることが多く、単独で電解質と

して使用できる場合も多い。常温(25°C附近)で固体であっても少量の有機溶媒、水等を添加することで液体状態とし電解質として使用できる。また何も添加しなくても、加熱溶解して電極上に浸透させる方法、低沸点溶媒(メタノール、アセトニトリル、塩化メチレン等)等を用いて電極上に浸透させ、その後溶媒を加熱により除去する方法等により光電変換素子に組み込むことが可能である。

【0022】 一般式(1)中、Qは窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。Qは炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。Qにより形成される5員環はオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、オキシアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、イミダゾール環であるのが特に好ましい。Qにより形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0023】 R_{001} は $\text{L}_{001}\text{-A}_{01}$ (L_{001} は結合又は2価連結基を表し、 L_{001} が結合を表すとき A_{01} は置換基を表し、 L_{001} が2価連結基を表すとき A_{01} は水素原子又は置換基を表す。)を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよい。 R_{001} の数を表す $n01$ は0、又は1以上0上に存在可能な R_{001} の数的最大値以下の整数を表す。

【0024】 L_{001} が2価連結基を表す場合、その例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-0-、-S-、-CO-、-NR'- (R' は水素原子又はアルキル基)、-SO2-、これらを2つ以上組み合わせてなる2価連結基等が挙げられる。

【0025】 A_{01} が置換基である場合、その例としてはアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アミノ基、グアニジノ基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。 A_{01} は更に置換基を有していてもよく、その置換基はアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_3$ (n は1~20の整数)、 $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (n は1~20の整数)等)、アミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N -ジメチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等)、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)又はアルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)であるのが好ましい。

【0026】 R_{002} は $\text{L}_{002}\text{-L}_{003}\text{-A}_{02}$ (L_{002} は置換又は

無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、L₀₀₃は結合又は2価連結基を表し、A₀₂は水素原子又は置換基を表す。)を表す。

【0027】L₀₀₂の例としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ビニレン基、プロペニレン基等が挙げられる。L₀₀₂は好ましくはメチレン基、エチレン基又はプロピレン基である。

【0028】L₀₀₃が2価連結基を表す場合、その例としては、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、-O-、-S-、-CO-、-NR'-(R'は水素原子又はアルキル基)、-SO₂-、これらを2つ以上組み合わせてなる2価連結基等が挙げられる。L₀₀₃は-(OCH₂CH₂)_n、-(OCH₂CH₂)_n-CH₂-、-(OCH₂CH₂)_n-O-、-(OC₂H₅CH₂CH₂)_n-、-(OCH₂CH₂CH₂)_n-O-、-O-、-CO-、-NHCO-、-CONH-、-OCO-、-COO-、-OCOO-、-SO₂-又は-OSO₂-であるのが好ましく、-(OCH₂CH₂)_n-、-(OCH₂CH₂)_n-CH₂-、-(OCH₂CH₂)_n-O-、-(OCH₂CH₂CH₂)_n-、-(OCH₂CH₂CH₂)_n-O-又は-O-であるのが特に好ましい。なお、nはそれぞれ1~20の整数である。

【0029】A₀₂が置換基である場合、その例としてはアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アミノ基、グアニジノ基、シアノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。中でも、A₀₂はアルキル基、アリール基、複素環基、アミノ基、グアニジノ基又はシアノ基であるのが好ましく、含窒素複素環基であるのがより好ましい。A₀₂は更に置換基を有していてもよく、その置換基の好ましい例としては、上記A₀₁上の置換基の好ましい例と同様のものが挙げられる。

【0030】一般式(1)により表される化合物は、R₀₀₁及びR₀₀₂のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。この環構造は好ましくは5~7員環であり、より好ましくは5~6員環である。またこの化合物はR₀₀₁及び/又はR₀₀₂を介して多量体を形成してもよい。形成する多量体は2~4量体が好ましく、2量体がより好ましい。

【0031】A₀₁及びA₀₂のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3以上である置換基である。その共役酸のpKaは3~15であるのが好ましく、4~12であるのがより好ましい。このような置換基は、アミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基等)、含窒素複素環基(モルホリノ基、キヌクリジニル基、ピペラジニル基、ピペリジノ基、ピロリジノ基、イミダゾリル基、2-メチルイミダゾリル基、キノリル基、アクリジニル基、ピリジル基、2-メチルピリジル基、ジアザビシクロウンデセニル基等)又はグアニジノ基(トリメチルグアニジノ基等)であるのが好ましく、含窒素複素環基であるのがより好ましく、置換又は無置換のイミダゾリル基、或いは置換又は無置換のピリジル基であるのが特に好ましい。

【0032】上記イミダゾリル基及びピリジル基が置換基を有する場合、その置換基はアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、-(OCH₂CH₂)_n-OCH₃(nは1~20の整数)、-(OCH₂CH₂)_n-OCH₂CH₃(nは1~20の整数)等)、アミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等)、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)又はアルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)であるのが好ましい。

【0033】一般式(1)中、X⁻はアニオンを表す。X⁻の好ましい例としては、ハロゲン化物イオン(I⁻、Cl⁻、Br⁻等)、NCS⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、Ph₄B⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、下記一般式(AN-1)及び(AN-2)：

【化14】



のいずれかにより表されるアニオン等が挙げられる。X⁻はI⁻、NCS⁻、BF₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、又は一般式(AN-1)及び(AN-2)のいずれかにより表されるアニオンであるのがより好ましい。

【0034】上記一般式(AN-1)中、R₀₁₃は水素原子、置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1~10、直鎖状であっても分岐状であっても、また環式であってもよく、例えばメチル基、エチルプロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、パーカルオロアルキル基(好ましくは炭素原子数1~10、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘptaフルオロプロピル基等)、或いは置換又は無置換のアリール基(好ましくは炭素原子数6~12、例えばフェニル基、トリル基、ナフチル基等)を表す。R₀₁₃はより好ましくは炭素原子数1~10のアルキル基又は炭素原子数1~10のパーカルオロアルキル基であり、特に好ましくは炭素原子数1~10のパーカルオロアルキル基である。

【0035】R₀₁₄は置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1~10、直鎖状であっても分岐状であっても、また環式であってもよく、例えばメチル基、エチルプロピル基、ブチル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、パーカルオロアルキル基(好ましくは炭素原子数1~10、例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘptaフルオロプロピル基等)、或いは置換又は無置換のピリジル基であるのが特に好ましい。

ルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基等)、或いは置換又は無置換のアリール基(好ましくは炭素原子数6~12、例えばフェニル基、トリル基、ナフチル基等)を表す。R014はより好ましくは炭素原子数1~7のアルキル基であり、特に好ましくは炭素原子数1~5のアルキル基である。

【0036】R013が置換基を有するアルキル基又はアリール基である場合、該置換基の好ましい例としては、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、-(OCH₂CH₂)_n-OCH₃(nは1~20の整数)、-(OCH₂CH₂)_n-OCH₂CH₃(nは1~20の整数)等)、シアノ基、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基、オキサゾリジノニル基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アシリル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシリルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、アリール基(フェニル基、トリル基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)等が挙げられる。中でもハロゲン原子及びアルコキシ基がより好ましい。

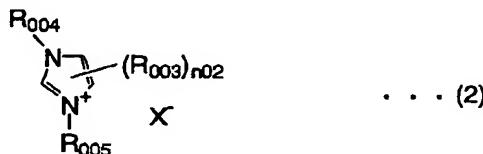
【0037】R014が置換基を有するアルキル基又はアリール基である場合、該置換基の好ましい例としては、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、-(OCH₂CH₂)_n-OCH₃(nは1~20の整数)、-(OCH₂CH₂)_n-OCH₂CH₃(nは1~20の整数)等)、シアノ基、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基、メトキシエトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基、オキサゾリジノニル基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アシリル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシリルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオ

キシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、アリール基(フェニル基、トリル基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)等が挙げられる。中でもアルコキシ基がより好ましい。

【0038】一般式(AN-1)及び(AN-2)のいずれかにより表されるアニオンはR013又はR014を介して多量体を形成してもよい。形成する多量体は2~4量体が好ましく、2量体がより好ましい。

【0039】一般式(1)により表される化合物は、更に下記一般式(2) :

【化15】



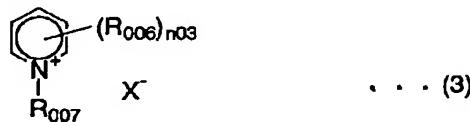
R003: L004-L005-A03

R004: L006-L007-A04 or H

R005: L008-L009-A05

又は下記一般式(3) :

【化16】



R006: L010-L011-A06

R007: L012-L013-A07

により表されるのが好ましい。

【0040】一般式(2)中、R003はL004-L005-A03を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、R003の数を表すn02は0~3の整数である。R004は水素原子又はL006-L007-A04を表し、R005はL008-L009-A05を表す。また、一般式(3)中、R006はL010-L011-A06を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、R006の数を表すn03は0~5の整数である。R007はL012-L013-A07を表す。

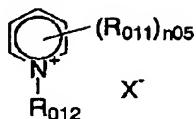
【0041】上記L004、L006、L008、L010及びL012は、それぞれ独立に置換又は無置換のアルキレン基、或いは置換又は無置換のアルケニレン基を表し、その例としては上記L002の例と同様のものが挙げられる。また、上記L005、L007、L009、L011及びL013は、それぞれ独立に結合又は2価連結基を表し、2価連結基の好ましい例としては上記L003の場合と同様のものが挙げられる。

【0042】A03~A07はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。A03~A07が置換基である場合、その例とし

ては上記A02と同様のものが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよく、その置換基の好ましい例は上記A01上の置換基の場合と同様である。

【0043】一般式(2)においてはR003～R005のうち2つ以上、一般式(3)においてはR006及びR007のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。この環構造は好ましくは5～7員環であり、より好ましくは5～6員環である。また、一般式(2)又は(3)により表される化合物は、それぞれR1～R3、或いはR4及び／又はR5を介して多量体を形成してもよい。形成する多量体は2～4量体であるのが好ましく、2量体がより好ましい。

【0044】一般式(2)中のA03～A05のうち少なくとも1つ、並びに一般式(3)中のA06及びA07のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3以上である置換基である。その共役酸のpKaは3～15であるのが好ましく、4～12であるのがより好ましい。このような置換基の好ましい態様は、上述したA01及びA02の場合と同様である。また、一般式(2)及



… (4)

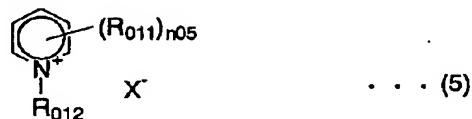
R008: L014-A08

R009: L015-A09 or H

R010: L016-A10

により表される新規なイミダゾリウム化合物、或いは下記一般式(5)：

【化17】



… (5)

R011: L017-A11

R012: L018-A12

により表される新規なピリジニウム化合物を好適に用いることができる。

【0046】一般式(4)中、R008はL014-A08を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、R008の数を表すn04は0～3の整数であり、R009は水素原子又はL015-A09を表し、R010はL016-A10を表す。一般式(5)中、R011はL017-A11を表し、それぞれ同じでも異なっていてもよく、R011の数を表すn05は0～5の整数であり、R012はL018-A12を表す。

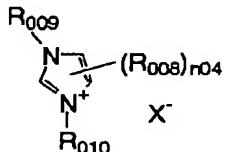
【0047】上記L014～L018はそれぞれ独立に、アルキレン基、-O-、又はそれぞれ1つ以上のアルキレン基及び-O-を組み合わせてなる2価連結基を表し、好ましい例としては-(CH₂)_m-、-(OCH₂CH₂)_n-、-(OCH₂C_H₂)_n-CH₂-、-(OCH₂CH₂CH₂)_n-、-(CH₂)_m-(OCH₂C_H₂CH₂CH₂)_n-等が挙げられる。なお、m及びnはそれぞれ1～20の整数である。

【0048】A08～A12はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。A08～A12が置換基である場合、その例とし

び(3)中、X-はアニオンを表す。X-の好ましい例としては上記一般式(1)中のX-と同様のものが挙げられる。

【0049】また、本発明の電解質組成物においては、下記一般式(4)：

【化17】



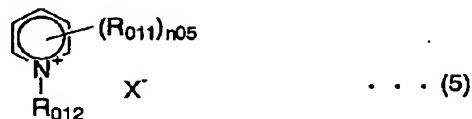
R008: L014-A08

R009: L015-A09 or H

R010: L016-A10

により表される新規なイミダゾリウム化合物、或いは下記一般式(5)：

【化18】



… (5)

R011: L017-A11

R012: L018-A12

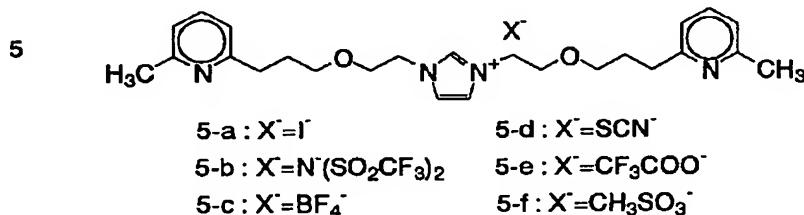
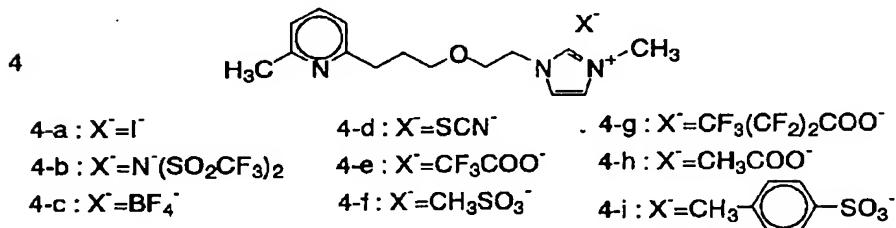
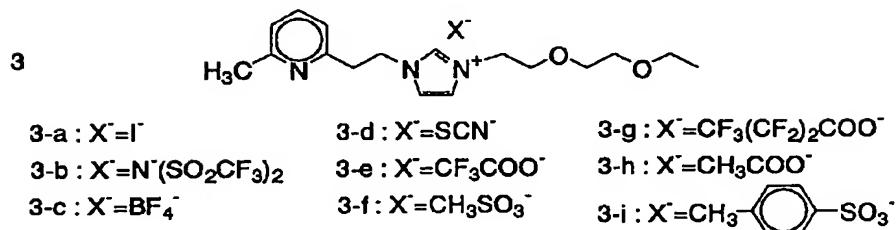
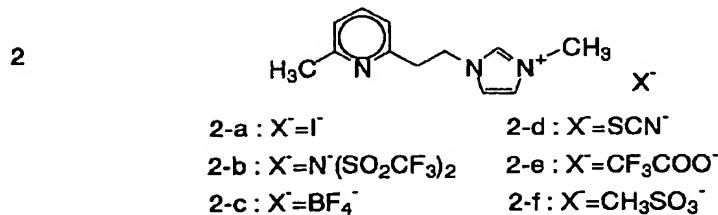
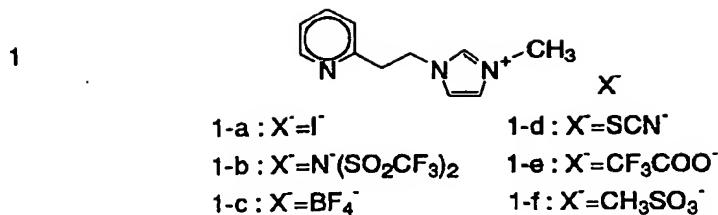
では上記A02と同様のものが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよく、その置換基の好ましい例としては上記A01上の置換基の好ましい例と同様のものが挙げられる。

【0049】一般式(4)中のA08～A10のうち少なくとも1つ、並びに一般式(5)中のA11及びA12のうち少なくとも1つは、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3以上である置換基である。その共役酸のpKaは3～15であるのが好ましく、4～12であるのがより好ましい。このような置換基の好ましい例としては、上述したA01及びA02の場合と同様のものが挙げられる。また、一般式(4)及び(5)中、X-はアニオンを表す。X-の好ましい例としては上記一般式(1)中のX-と同様のものが挙げられる。

【0050】以下に本発明の一般式(1)により表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

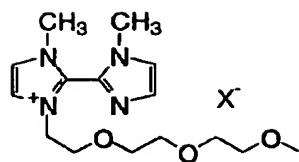
【化19】



【0052】

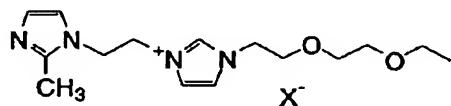
【化20】

6



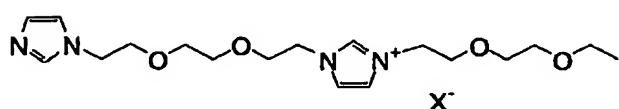
- 6-a : $X^- = I^-$
 6-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 6-c : $X^- = BF_4^-$
 6-d : $X^- = SCN^-$
 6-e : $X^- = CF_3COO^-$
 6-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

7



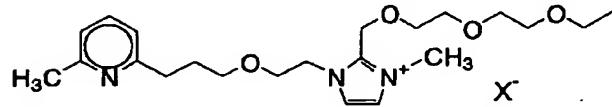
- 7-a : $X^- = I^-$
 7-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 7-c : $X^- = BF_4^-$
 7-d : $X^- = SCN^-$
 7-e : $X^- = CF_3COO^-$
 7-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

8



- 8-a : $X^- = I^-$
 8-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 8-c : $X^- = BF_4^-$
 8-d : $X^- = SCN^-$
 8-e : $X^- = CF_3COO^-$
 8-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

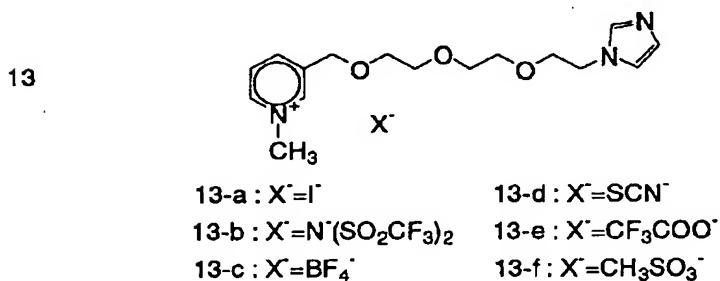
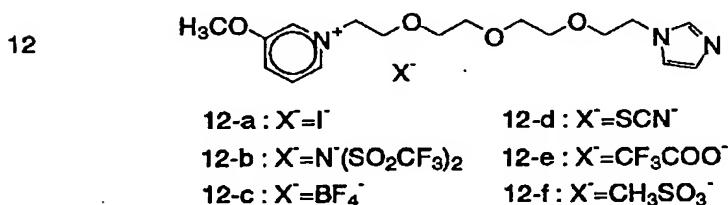
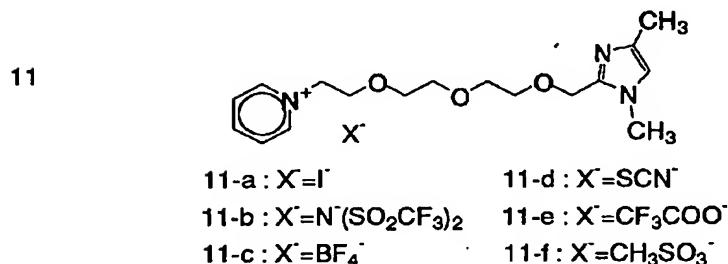
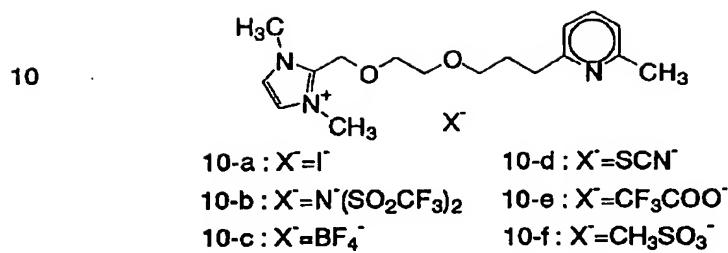
9



- 9-a : $X^- = I^-$
 9-b : $X^- = N^-(SO_2CF_3)_2$
 9-c : $X^- = BF_4^-$
 9-d : $X^- = SCN^-$
 9-e : $X^- = CF_3COO^-$
 9-f : $X^- = CH_3SO_3^-$

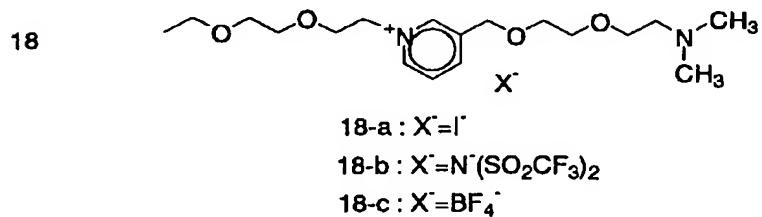
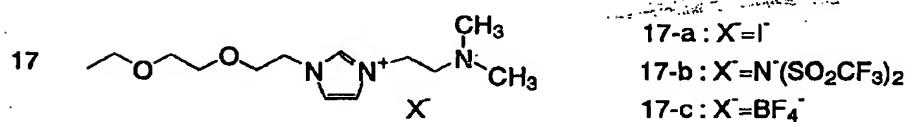
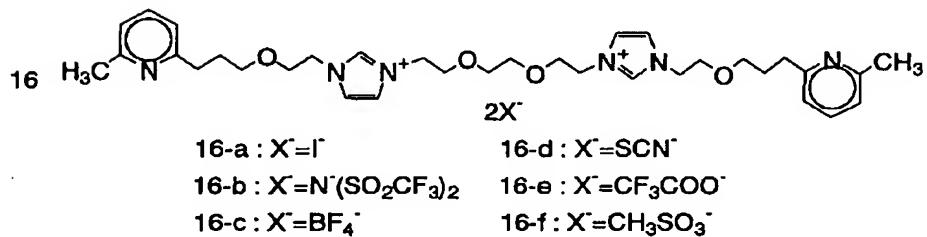
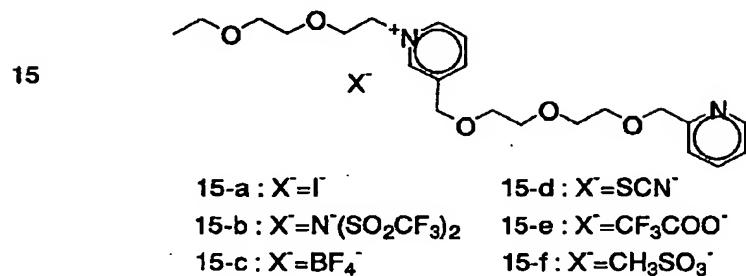
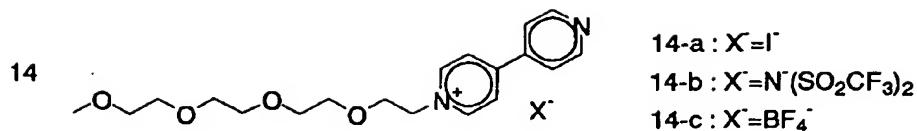
【0053】

【4b21】



【0054】

【化22】



【0055】(B) ヨウ素塩及び/又はヨウ素

本発明の電解質組成物はヨウ素塩及び/又はヨウ素を含有するのが好ましい。一般式(1)により表される化合物がヨウ素塩でない場合は、WO 95/18456号、特開平8-259543号、電気化学、第65巻、11号、923頁(1997年)等に記載されているピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知ヨウ素塩を併用することが好ましい。一般式(1)により表される化合物がヨウ素塩である場合は、ヨウ素塩以外の塩を併用してもよい。

【0056】一般式(1)により表される化合物と他の塩とを混合する場合、一般式(1)により表される化合

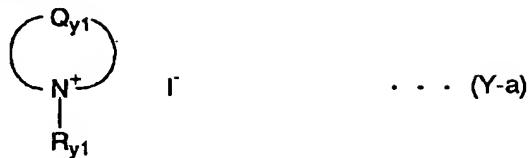
物の含有量は電解質組成物全体に対して10質量%以上であるのが好ましく、20~95質量%であるのがより好ましい。また、ヨウ素塩の含有量は電解質組成物全体に対して10質量%以上であるのが好ましく、50~95質量%であるのがより好ましい。

【0057】電解質組成物にヨウ素を添加する場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5~5質量%であるのがより好ましい。

【0058】一般式(1)により表される化合物に併用して用いる好ましいヨウ素塩としては、下記一般式(Y-

a)、(Y-b) 及び (Y-c) :

【化23】



のいずれかにより表されるもの等が挙げられる。

【0059】一般式 (Y-a) 中、Qy1は窒素原子と共に5又は6員環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。Qy1は炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により構成されるのが好ましい。

【0060】Qy1により形成される5員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、イソオキサゾール環、チアシアゾール環、オキサジアゾール環又はトリアゾール環であるのが好ましく、オキサゾール環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に好ましい。Qy1により形成される6員環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ピリジン環であるのがより好ましい。

【0061】一般式 (Y-b) 中、Ay1は窒素原子又はリン原子を表す。

【0062】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中のRy1~Ry6はそれぞれ独立に置換又は無置換のアルキル基（好ましくは炭素原子数1~24、直鎖状であっても分岐状であっても、また環式であってもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、或いは置換又は無置換のアルケニル基（好ましくは炭素原子数2~24、直鎖状であっても分岐状であってもよく、例えばビニル基、アリル

基等）を表し、より好ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素原子数2~6のアルキル基である。ただし、一般式 (Y-b) 中、Ry1~Ry4のうち3つ以上が同時にアルケニル基であることはない。

【0063】また、一般式 (Y-b) 中のRy1~Ry4のうち2つ以上が互いに連結してAy1を含む非芳香族環を形成してもよく、一般式 (Y-c) 中のRy1~Ry6のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0064】一般式 (Y-a)、(Y-b) 及び (Y-c) 中のQy1及びRy1~Ry6は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニルオキシ基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルバモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トルイル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)等が挙げられる。

【0065】一般式 (Y-a)、(Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、Qy1又はRy1~Ry6を介して多量体を形成してもよい。

【0066】(C) 溶媒

本発明の電解質組成物は、溶媒を含んでいてもよい。溶媒の使用量は電解質組成物全体に対して50質量%以下であるのが好ましく、30質量%以下であるのがより好ましく、10質量%以下であるのが特に好ましい。

【0067】溶媒としては、低粘度でイオン移動度が高いか、高誘電率で有効キャリアー濃度を高めるか、或いはその両方であるために、優れたイオン伝導性を発現できるものが好ましい。このような溶媒として、カーボネート化合物(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、複素環化合物(3-メチル-2-オキサゾリジノン等)、エーテル化合物(ジオキサン、ジエチルエーテル等)、鎖状エーテル類(エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル等)、アルコ

ール類（メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等）、多価アルコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等）、ニトリル化合物（アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ビスシアノエチルエーテル等）、エステル類（カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等）、非プロトン性極性溶媒（ジメチルスルフォキシド(DMSO)、スルフォラン等）、水等が挙げられる。これらの溶媒は二種以上を混合して用いてもよい。

【0068】(D) その他

本発明の電解質組成物は、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化（固体化）させて使用することもできる。

【0069】ポリマー添加によりゲル化させる場合は、Polymer Electrolyte Reviews-1及び2 (J. R. MacCallumとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができ、ポリアクリロニトリル又はポリフッ化ビニリデンを使用するのが好ましい。

【0070】オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は、J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 46779 (1943)、J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 390 (1993)、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996)、Chem. Lett., 885, (1996)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 545, (1997)等に記載された化合物を使用することができ、アミド構造を有する化合物を用いるのが好ましい。

【0071】ゲル電解質を多官能モノマー類の重合によつて形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質及び溶媒から溶液を調製し、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法等の方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後ラジカル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能モノマー類はエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましく、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリエチルエーテル、トリメチロールプロパントリエチルエーテル等が好ましい。

【0072】ゲル電解質は上記多官能モノマー類の他に単官能モノマーを含む混合物の重合によって形成してもよい。単官能モノマーとしては、アクリル酸又は α -ア

ルキルアクリル酸（アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等）、或いはそれらのエステル又はアミド（N-イソプロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソブロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ペンチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエトキシエチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2-ジメチルブチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、n-ペニチルアクリレート、3-ペニチルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロペンチルアクリレート、セチルアクリレート、ベンジルアクリレート、n-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、n-オクタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、2-メトキシエトキシエチルメタクリレート、エチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、t-ペニチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、n-オクタデシルメタクリレート、2-イソボルニルメタクリレート、2-ノルボルニルメチルメタクリレート、5-ノルボルネン-2-イルメチルメタクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル等）、マレイン酸又はフマル酸或いはそれらから誘導されるエステル類（マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル等）、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類（ブタジエン、シクロペンタジエン、イソブレン等）、芳香族ビニル化合物（スチレン、p-クロロスチレン、t-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、スチレン

スルホン酸ナトリウム等)、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタクリルスルホン酸ナトリウム、ビニリデンフルオライド、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル類(メチルビニルエーテル等)、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェニルマレイミド等を使用することができる。

【0073】モノマー総量に占める多官能モノマーの重量組成は0.5~70質量%であるのが好ましく、1.0~50質量%であるのがより好ましい。

【0074】上述のモノマーは、大津隆行・木下雅悦共著「高分子合成の実験法」(化学同人)や大津隆行「講座重合反応論1ラジカル重合(1)」(化学同人)に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合によって重合することができる。本発明で使用するゲル電解質用モノマーは加熱、光又は電子線によって、或いは電気化学的にラジカル重合させることができるが、特に加熱によってラジカル重合させるのが好ましい。この場合、好ましく使用される重合開始剤は2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオクトエート等の過酸化物系開始剤等である。重合開始剤の好ましい添加量はモノマー総量に対し0.01~20質量%であり、より好ましくは0.1~10質量%である。

【0075】ゲル電解質に占めるモノマーの重量組成範囲は0.5~70質量%であることが好ましく、より好ましくは1.0~50質量%である。

【0076】ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマー及び架橋剤を併用することが好ましい。この場合、好ましい反応性基は、ビリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等の含窒素複素環であり、好ましい架橋剤は窒素原子が求核攻撃できる官能基を2つ以上有する化合物(求電子剤)であり、例えば2官能以上のハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート等である。

【0077】本発明の電解質には、金属ヨウ化物(LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂等)、金属臭化物(LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂等)、4級アンモニウム臭素塩(テトラアルキルアンモニウムプロマイド、ピリジニウムプロマイド等)、金属錯体(フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩、フェロセン-フェリシニウムイオン等)、イオウ化合物(ポリ硫化ナトリウム、アルキルチ

オール-アルキルジスルフィド等)、ビオロゲン色素、ヒドロキノン-キノン等を添加することができる。これらは混合して用いてもよい。

【0078】また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80, (12), 3157-3171 (1997)に記載されているようなt-ブチルピリシンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物を添加することもできる。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05~2Mである。

【0079】なお、電荷移動層中の水分は10,000ppm以下であるのが好ましく、さらに好ましくは2,000ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0080】(2) 光電変換素子

本発明の光電変換素子は、電荷移動層に上記電解質組成物を有するものである。好ましくは図1に示すように、導電層10、感光層20、電荷移動層30、対極導電層40の順に積層し、前記感光層20を色素22によって増感された半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に充填された電解質23とから構成する。電解質23は、電荷移動層30に用いる材料と同じ成分からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10側及び/又は対極導電層40側に、基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10及び任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」、対極導電層40及び任意で設ける基板50からなる層を「対極」と呼ぶ。この光電変換素子を外部回路に接続して仕事をさせるようにしたものが光電気化学電池である。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであっても良い。

【0081】図1に示す本発明の光電変換素子において、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素22等中の高エネルギーの電子が半導体微粒子21の伝導帯に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は酸化体となっている。光電気化学電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事をしながら対極導電層40及び電荷移動層30を経て色素22等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極として働く。それぞれの層の境界(例えば導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷移動層30との境界、電荷移動層30と対極導電層40との境界等)では、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していくてもよい。以下各層について詳細に説明する。

【0082】(A) 導電性支持体

導電性支持体は、(1)導電層の単層、又は(2)導電層及び基板の2層からなる。強度や密封性が十分に保たれるような導電層を使用すれば、基板は必ずしも必要でない。

【0083】(1)の場合、導電層として金属のように十分な強度が得られ、かつ導電性があるものを用いる。

【0084】(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導

電層を有する基板を使用することができる。好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、又は導電性金属酸化物（インジウムースズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドープしたもの等）が挙げられる。導電層の厚さは $0.02\sim10\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0085】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲は $100\Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $40\Omega/\square$ 以下である。表面抵抗の下限には特に制限はないが、通常 $0.1\Omega/\square$ 程度である。

【0086】導電性支持体側から光を照射する場合には、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であるのが好ましく、70%以上が特に好ましい。

【0087】透明導電性支持体としては、ガラス又はプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物からなる透明導電層を塗布又は蒸着等により形成したものが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ましい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子又は太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムの材料としては、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオクタチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルファン（PSF）、ポリエステルスルファン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、プロム化フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラス又はプラスチックの支持体 1m^2 当たり $0.01\sim100\text{g}$ するのが好ましい。

【0088】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウム及び銀が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、その上にフッ素をドープした酸化スズ、又はITO膜からなる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%とする。

【0089】(B) 感光層

色素により増感された半導体微粒子を含む感光層において、半導体微粒子はいわゆる感光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体微粒子では、光吸収及びこれによる電子

及び正孔の発生は主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。

【0090】(1) 半導体微粒子

半導体微粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）、又はペロブスカイト構造を有する化合物（例えばチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等）等を使用することができる。

【0091】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タンクス滕、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、又はタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン又はビスマスの硫化物、カドミウム又は鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素又は銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。

【0092】本発明に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、CdTe、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂等であり、より好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、Nb₂O₅、CdS、PbS、CdSe、InP、GaAs、CuInS₂又はCuInSe₂であり、特に好ましくはTiO₂又はNb₂O₅であり、最も好ましくはTiO₂である。

【0093】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギー消費時間等の観点からは多結晶が好ましい。

【0094】半導体微粒子の粒径は一般にnm~ μm のオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径から求めた一次粒子の平均粒径は5~200nmであるのが好ましく、8~100nmがより好ましい。また分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は $0.01\sim100\mu\text{m}$ が好ましい。

【0095】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5nm以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0096】半導体微粒子の作製法としては、作花清夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1998年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995年）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲルーゾル法による单分散粒子の合成とサイズ形態制御」、またりあ、第35巻、第9号、1012~1018頁（1996年）に記載のゲルーゾル法が好ましい。またDe

gussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0097】半導体微粒子が酸化チタンの場合、上記ゾル-ゲル法、ゲル-ゾル法、塩化物の酸水素塩中での高温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版(1997年)に記載の硫酸法及び塩素法を用いることもできる。さらにゾル-ゲル法として、バーブラのジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第12号、3157~3171頁(1997年)に記載の方法や、バーンサイドらのケミカル・マテリアルズ、第10巻、第9号、2419~2425頁に記載の方法も好ましい。

【0098】(2) 半導体微粒子層

半導体微粒子を導電性支持体上に塗布するには、半導体微粒子の分散液又はコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法の他に、前述のゾル-ゲル法等を使用することもできる。光電変換素子の量産化、半導体微粒子液の物性、導電性支持体の融通性等を考慮した場合、湿式の製膜方法が比較的有利である。湿式の製膜方法としては、塗布法、印刷法が代表的である。

【0099】半導体微粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾル-ゲル法の他に、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、或いは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。

【0100】分散媒としては、水又は各種の有機溶媒(例えはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、又はキレート剤等を分散助剤として用いてもよい。

【0101】塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピンドル法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセット及びグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0102】半導体微粒子の分散液の粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液(例えは0.01~500Poise)ではエクストルージョン法、キャスト法、スクリーン印刷法等が好ましい。また低粘度液(例えは0.1Poise以下)ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピンドル法が好ましく、均一な膜にするこ

とが可能である。なおある程度の塗布量があれば低粘度液の場合でもエクストルージョン法による塗布は可能である。このように塗布液の粘度、塗布量、支持体、塗布速度等に応じて、適宜湿式製膜方法を選択すればよい。

【0103】半導体微粒子の層は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の分散液を多層塗布したり、種類が異なる半導体微粒子(或いは異なるバインダー、添加剤)を含有する塗布層を多層塗布したりすることもできる。一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法又はスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さらに順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

【0104】一般に半導体微粒子層の厚さ(感光層の厚さと同じ)が厚くなるほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため、光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子層の好ましい厚さは0.1~100μmである。光電気化学電池に用いる場合、半導体微粒子層の厚さは1~30μmが好ましく、2~25μmがより好ましい。半導体微粒子の支持体1m²当たり塗布量は0.5~400gが好ましく、5~100gがより好ましい。

【0105】半導体微粒子を導電性支持体上に塗布した後で半導体微粒子同士を電子的に接触させるとともに、塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範囲は40°C以上700°C未満であり、より好ましくは100°C以上600°C以下である。また加熱時間は10分~10時間程度である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。またコストの観点からもできる限り低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5nm以下の小さい半導体微粒子の併用や鉛酸の存在下での加熱処理等により可能となる。

【0106】加熱処理後半導体微粒子の表面積を増大させたり、半導体微粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えは四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

【0107】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるよう表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子の層を支持体上に塗布した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であるのが好ましく、さらに100倍以上であるのが好ましい。この上限は特に制限はないが、通常1000倍程度である。

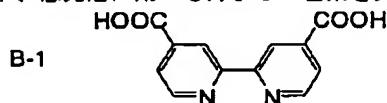
【0108】(3) 色素

感光層に使用する色素は金属錯体色素、フタロシアニン系の色素又はメチン色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種

類以上の色素を混合することができる。また目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0109】こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基 (interlocking group) を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO₃H基、シアノ基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基、又はオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び α -ケトエノレートのような π 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチル鎖がスクアリリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

【0110】以下、感光層に用いる好ましい色素を具体

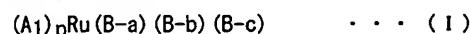


的に説明する。

【0111】(a) 金属錯体色素

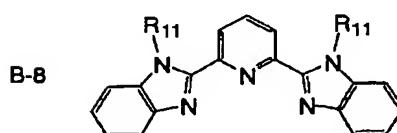
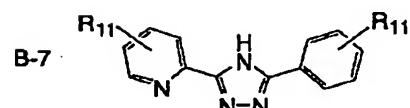
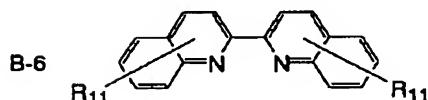
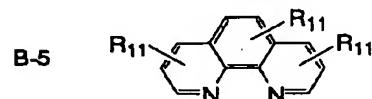
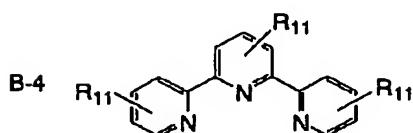
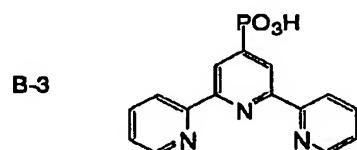
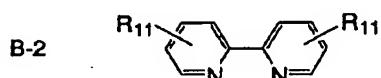
色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504512号、世界特許98/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

【0112】さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式 (I) :



により表されるのが好ましい。一般式 (I) 中、A₁はC₁、SCN、H₂O、Br、I、CN、NCO及びSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、pは0～3の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-b及びB-cはそれぞれ独立に下記式B-1～B-8：

【化24】



により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。式B-1～B-8中、R₁₁は置換基を表し、具体例としてはハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換又は無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換又は無置換のアラルキル基、炭素原子数6～12の置換又は無置換のアリール基、カルボン酸基やリン酸基のような酸性基（塩を形成していてもよい）等が挙げられ、アルキル基及びアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、ま

たアリール基及びアラルキル基のアリール部分は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。B-a、B-b及びB-cは同一でも異なっていてもよい。

【0113】金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0114】

【化25】

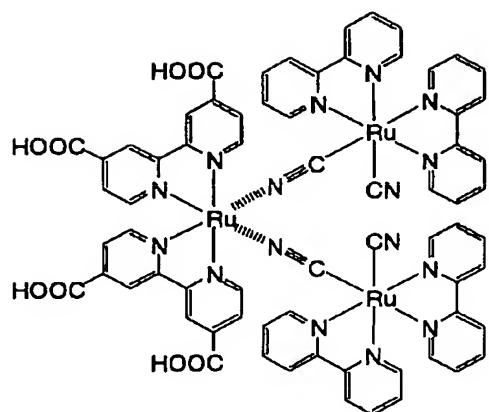
$(A_1)_pRu(B-a)(B-b)(B-c) \dots (1)$

	A ₁	p	B-a	B-b	B-c	R ₁₁
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	Br	2	B-1	B-1	—	—
R-5	I	2	B-1	B-1	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	H
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	2	B-1	B-6	—	H
R-11	CN	2	B-1	B-7	—	H
R-12	Cl	1	B-1	B-8	—	H
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

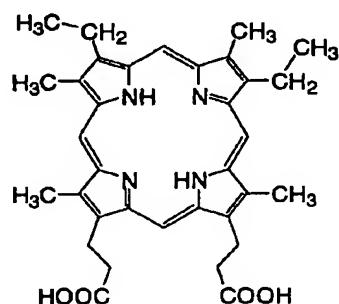
【0115】

【化26】

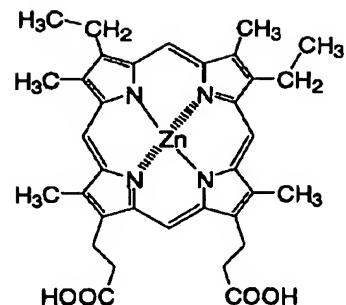
R-14



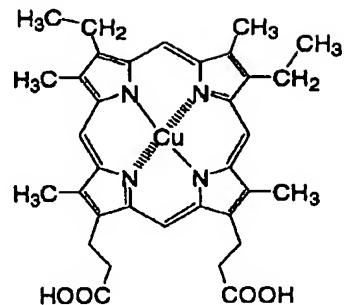
R-15



R-16



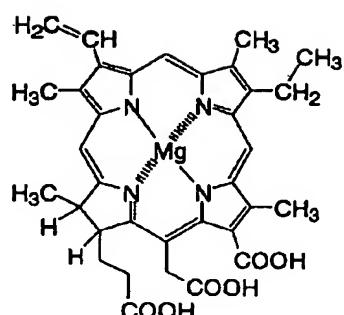
R-17



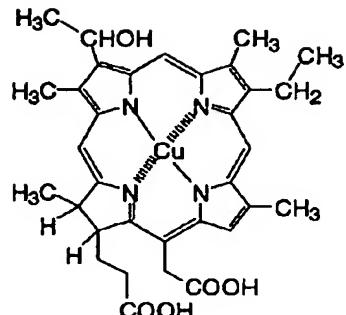
【0116】

【化27】

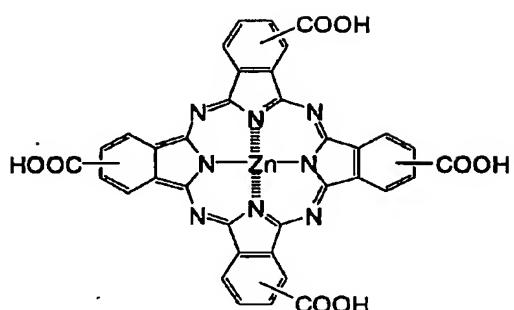
R-18



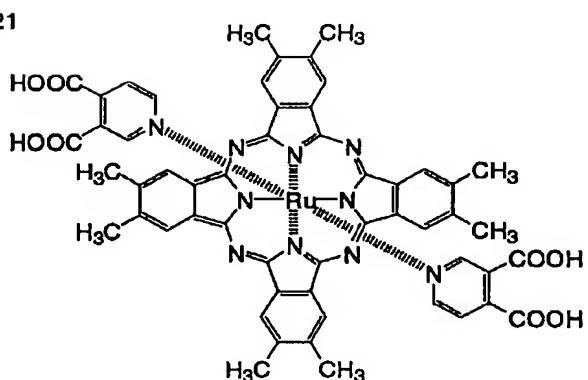
R-19



R-20

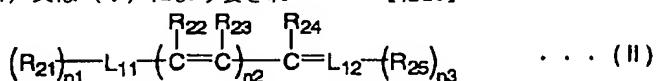


R-21



【0117】(b) メチン色素

本発明で感光層に使用するメチン色素としては、下記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)又は(V)により表され



一般式(I)中、R₂₁及びR₂₅はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、R₂₂～R₂₄はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、R₂₁～R₂₅は互いに結合して環を形成してもよく、L₁₁及びL₁₂はそれぞれ独立に窒素原子、酸素原子、硫黄原子、セ

ル色素が好ましい。

【0118】1. 一般式 (II) により表される色素

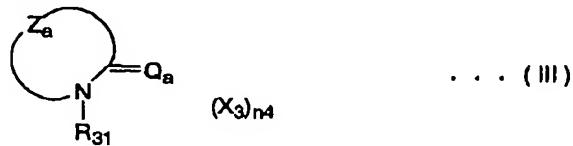
【化28】

レン原子又はテルル原子を表し、n₁及びn₃はそれぞれ独立に0～2の整数を表し、n₂は1～6の整数を表す。この色素は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。

【0119】上記アルキル基、アリール基及び複素環基

は置換基を有していてもよい。アルキル基は直鎖であっても分岐鎖であってもよく、またアリール基及び複素環基は、単環でも、多環（縮合環、環集合）でもよい。またR₂₁～R₂₅により形成される環は置換基を有していてもよく、また単環でも縮合環でもよい。

【O 120】2. 一般式 (III) により表される色素
【化29】



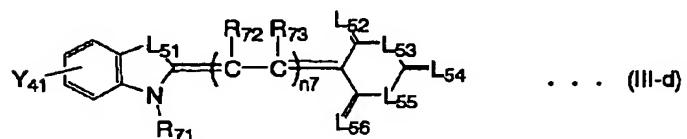
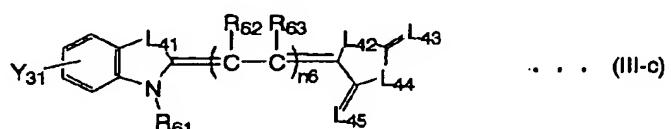
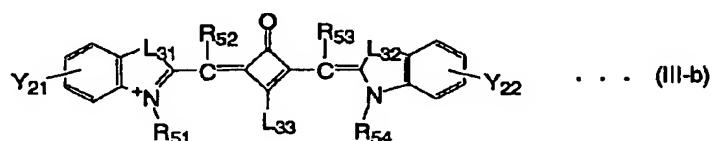
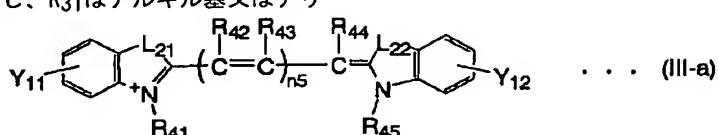
一般式 (III) 中、Z_aは含窒素複素環を形成するために必要な非金属原子群を表し、R₃₁はアルキル基又はアリ

ール基を表す。Q_aは一般式 (III) で表される化合物がメチル色素として機能するために必要なメチル基又はポリメチル基を表し、Q_aを介して多量体を形成してもよい。X₃は対イオンを表し、n₄は0～10の整数である。

【O 121】上記Z_aで形成される含窒素複素環は置換基を有していてもよく、単環であっても縮合環であってもよい。またアルキル基及びアリール基は置換基を有していてもよく、アルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよく、またアリール基は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。

【O 122】一般式 (III) により表される色素のうち、下記一般式 (III-a) ～ (III-d) :

【化30】

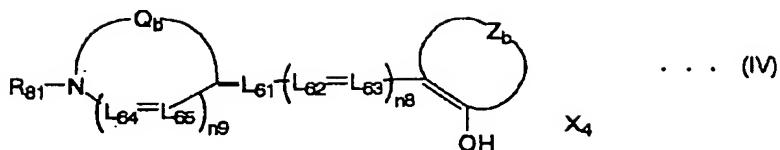


（ただし、R₄₁～R₄₅、R₅₁～R₅₄、R₆₁～R₆₃、及びR₇₁～R₇₃はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、L₂₁、L₂₂、L₃₁、L₃₂、L₄₁～L₄₅及びL₅₁～L₅₆はそれぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、-CRR'又は-NR-（R及びR'は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、それぞれ同一でも異なるあっていてもよい。）を表し、L₃₃はO⁻、S⁻、Se⁻、Te⁻又はN-Rを表す。Y₁₁、Y₁₂、Y₂₁、Y₂₂、Y₃₁及びY₄₁はそれぞれ独立に置換基を表し、n₅、n₆及びn₇はそれぞれ独立に1～6の整数を表す。）により表される色素がより好ましい。

【O 123】一般式 (III-a) ～ (III-d) により表される化合物は、分子全体の電荷に応じて対イオンを有していてもよく、上記アルキル基、アリール基及び複素環基は置換基を有していてもよく、またアルキル基は直鎖でも分岐鎖でもよく、さらにアリール基及び複素環基は単環でも多環（縮合環、環集合）でもよい。

【O 124】以上のようなポリメチル色素の具体例は、M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima, M. Matsuoka著のOrganic Colorants (Elsevier) 等に詳しく記載されている。

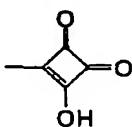
【O 125】3. 一般式 (IV) により表される色素
【化31】



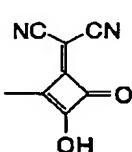
一般式(IV)中、 Q_b は5又は6員の含窒素ヘテロ環を形成するために必要な原子団を表し、 Z_b は3～9員環を形成するために必要な原子団を表し、 L_{61} 、 L_{62} 、 L_{63} 、 L_{64} 及び L_{65} はそれぞれ独立に任意に置換基を有するメチル基を表し、 n_8 は0～4の整数であり、 n_9 は0又は1であり、 R_{81} は置換基を表し、 X_4 は電荷を中和させるのに對イオンが必要な場合の対イオンを表す。

【O 126】 Q_b により形成される環は縮環していてもよく、また置換基を有していてもよい。含窒素ヘテロ環の好ましい例としては、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンゾテルラゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環、ベンゾイミダゾール環、チアゾリン環、インドレニン環、オキサジアゾール環、チアゾール環、イミダゾール環が挙げられる、さらに好ましくはベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾセレナゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環、インドレニン環であり、特に好ましくはベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、2-キノリン環、4-キノリン環、インドレニン環で

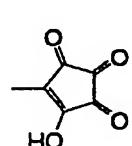
(ア)



(ウ)



(オ)



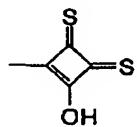
ある。

【O 127】含窒素ヘテロ環上の置換基の例としては、カルボキシル基、ホスホニル基、スルホニル基、ハログン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等)、アリーロキシ基(フェノキシ基等)、アルキル基(メチル基、エチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシリ基、トリフルオロメチル基、メトキシエチル基、アリル基、ベンジル等)、アルキルチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルケニル基(ビニル基、1-プロペニル基等)、アリール基、複素環基(フェニル基、チエニル基、トルイル基、クロロフェニル基等)等が挙げられる。

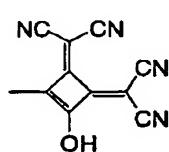
【O 128】 Z_b は炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び水素原子から選ばれる原子により構成される。 Z_b により形成される環は、好ましくは4～6個の炭素により骨格が形成される環であり、より好ましくは以下(?)～(オ)：

【化32】

(イ)



(エ)



のいずれかであり、最も好ましくは(?)である。

【O 129】 L_{61} 、 L_{62} 、 L_{63} 、 L_{64} 及び L_{65} がそれぞれ独立に任意に有する置換基としては、置換又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数1～12、さらに好ましくは炭素原子数1～7であり、例えばメチル基、エチル

基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、置換又は無置換のアリール基(好ましくは炭素原子数6、8又は10、より好ましくは炭素原子数6又は8のものであり、例えばフェニル基、トルイル基、クロロフェニル

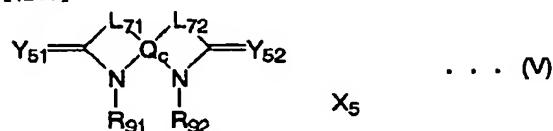
基、o-カルボキシフェニル基等)、複素環基(ピリジル基、チエニル基、フラニル基、バルビツール酸等)、ハロゲン原子(塩素原子、臭素原子等)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等)、アミノ基(好ましくは炭素原子数1~12、より好ましくは炭素原子数6~12のものであり、例えばジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、4-アセチルピペラシン-1-イル基等)、オキソ基等が挙げられる。これらの置換基は互いに連結してシクロペンテン環、シクロヘキセン環、スクアリリウム環等の環を形成してもよく、助色団と環を形成してもよい。なおn8は0~4の整数であり、好ましくは0~3である。またn9は0又は1である。

【0130】置換基R81は好ましくは芳香族基(置換基を有してもよい)又は脂肪族基(置換基を有してもよい)である。芳香族基の炭素原子数は好ましくは1~16、より好ましくは5~6である。脂肪族基の炭素原子数は好ましくは1~10、より好ましくは1~6である。無置換の脂肪族基及び芳香族基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0131】色素が陽イオン又は陰イオンであるか、或いは正味のイオン電荷を持つかどうかは、その助色団及び置換基に依存し、分子全体の電荷は対イオンX4により中和される。対イオンX4として典型的な陽イオンは無機又は有機のアンモニウムイオン(テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等)及びアルカリ金属イオンであり、一方、陰イオンは無機又は有機の陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン化物イオン(フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等)、置換アリールスルホン酸イオン(p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン等)、アリールジスルホン酸イオン(1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン等)、アルキル硫酸イオン(メチル硫酸イオン等)、硫酸イオン、チオシアニ酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等である。

【0132】さらに電荷均衡対イオンとして、イオン性ポリマー、或いは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよいし、例えばビスベンゼン-1,2-ジオラトニッケル(II)のような金属錯イオンを使用してもよい。

【0133】4. 一般式(V)により表される色素
【化33】



一般式(V)中、Qcは少なくとも4官能以上の芳香族基

を表し、L71及びL72はそれぞれ独立に硫黄原子、セレン原子又は-CRR'-(ただし、R及びR'はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基であり、同じでも異なっていてもよい。)を表し、同一でも異なっていても良く、好ましくはそれぞれ独立に硫黄原子又は-CRR'-(であり、より好ましくは-CRR'-(である。またR91及びR92はそれぞれ独立にアルキル基又は芳香族基を表し、Y51及びY52はそれぞれ独立にポリメチル色素を形成するに必要な非金属原子群を表す。X5は対イオンを表す。

【0134】芳香族基Qcの例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族炭化水素から誘導されるものや、アントラキノン、カルバゾール、ピリジン、キノリン、チオフェン、フラン、キサンテン、チアントレン等の芳香族へテロ環から誘導されるものが挙げられ、これらは連結部分以外に置換基を有していても良い。Qcは好ましくは芳香族炭化水素の誘導基であり、より好ましくはベンゼン又はナフタレンの誘導基である。

【0135】Y51及びY52によりいかなるメチル色素を形成することも可能であるが、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、アロポーラー色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素等が挙げられる。シアニン色素には色素を形成するメチル鎖上の置換基がスクアリウム環やクロコニウム環を形成したものも含まれる。これらの色素の詳細については、F.M.Harmer著「Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds」、John Wiley & Sons社、ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、D.M.Sturmer著「Heterocyclic Compounds-Special Topics in Heterocyclic Chemistry」、第18章、第14節、482~515頁等に記載されている。またシアニン色素、メロシアニン色素及びロダシアニン色素は、米国特許第5,340,694号、第21~22頁の(XI)、(XII)及び(XIII)に示されているものが好ましい。またY51及びY52により形成されるポリメチル色素の少なくともいずれか一方のメチル鎖部分にスクアリウム環を有するものが好ましく、両方に有するものがさらに好ましい。

【0136】R91及びR92は芳香族基又は脂肪族基であり、これらは置換基を有していてもよい。芳香族基の炭素原子数は好ましくは5~16、より好ましくは5~6である。脂肪族基の炭素原子数は好ましくは1~10、より好ましくは1~6である。無置換の脂肪族基、芳香族基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

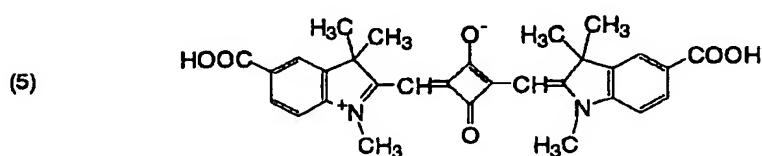
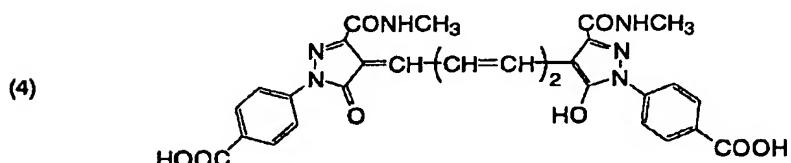
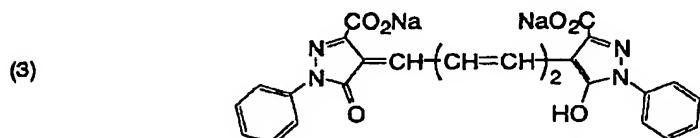
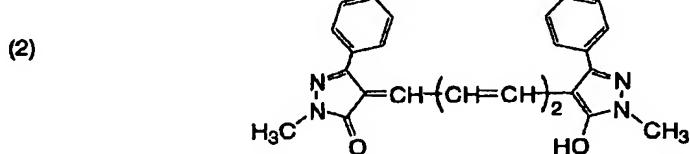
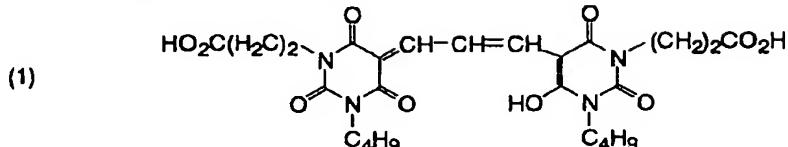
【0137】R91、R92、Y51及びY52のうち少なくとも一つは酸性基を有するのが好ましい。ここで酸性基とは解離性のプロトンを有する置換基であり、例としてはカルボン酸基、ホスホン酸基、スルホン酸基、ホウ酸基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基である。またこのような酸性基上のプロトンは解離していても良い。

【0138】一般式 (II) ~ (V) により表されるポリメチン色素の具体例 (1) ~ (43) 及びS-1~S-42を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではな

い。

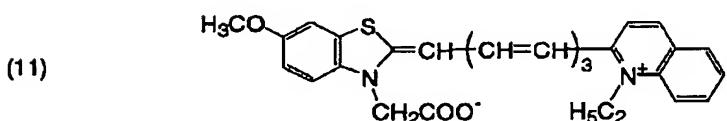
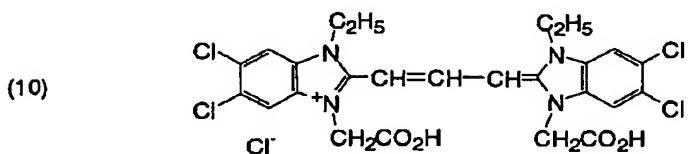
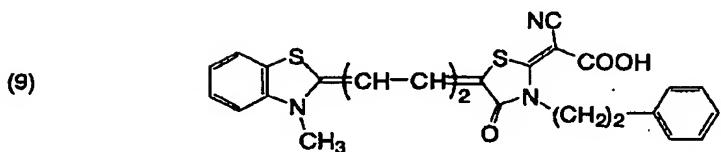
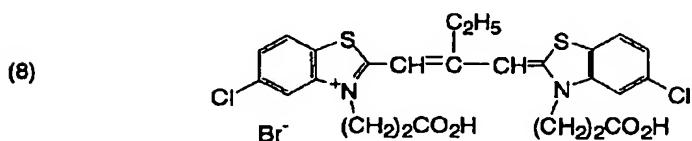
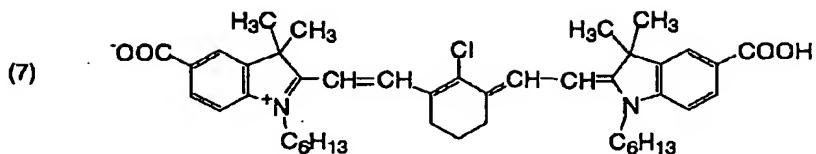
【0139】

【化34】



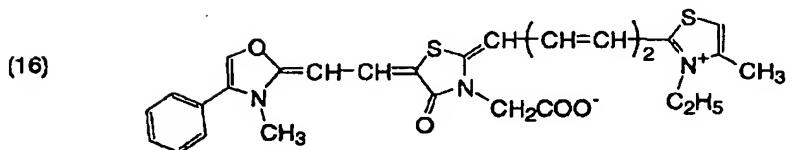
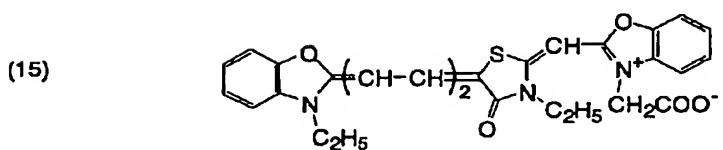
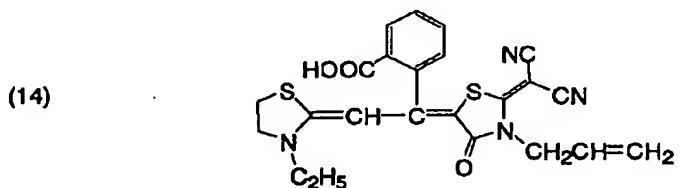
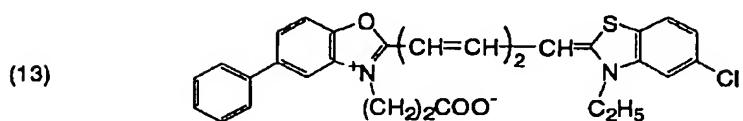
【0140】

【化35】



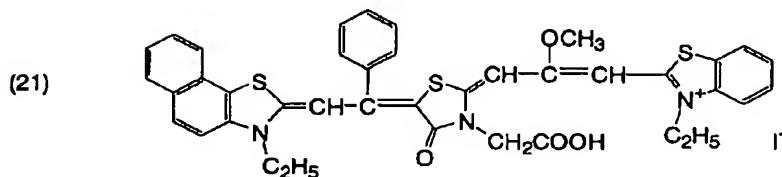
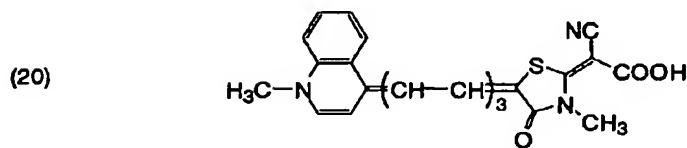
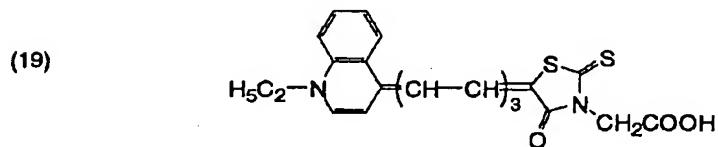
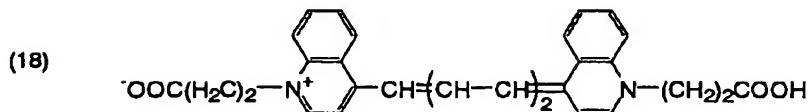
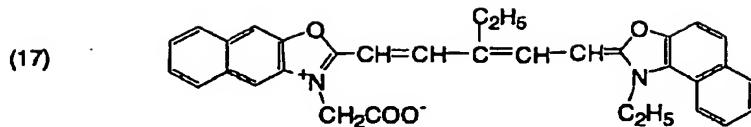
【0141】

【化36】



【0142】

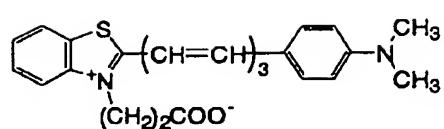
【化37】



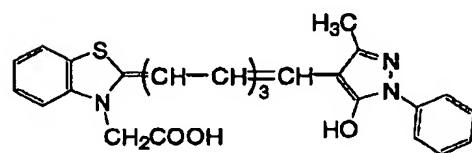
【0143】

【化38】

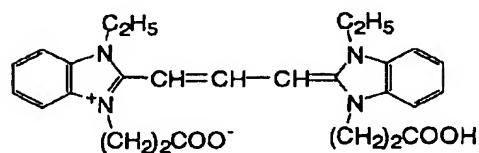
(22)



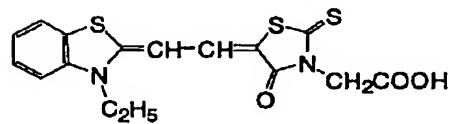
(23)



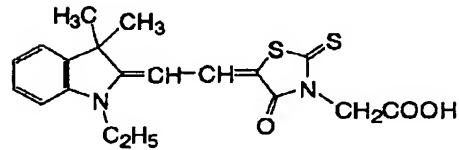
(24)



(25)



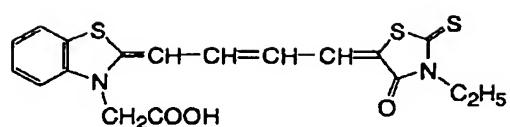
(26)



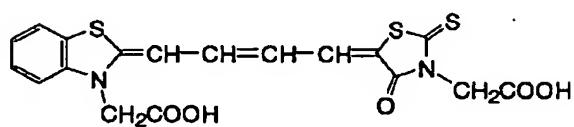
【0144】

【化39】

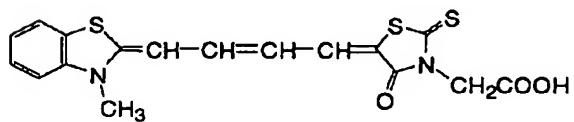
(27)



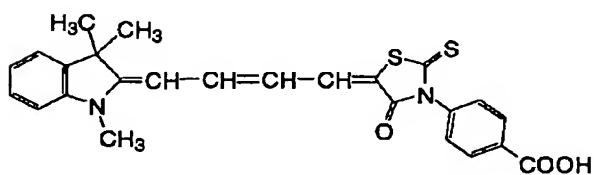
(28)



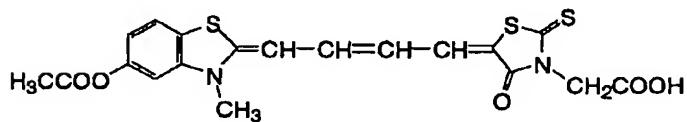
(29)



(30)



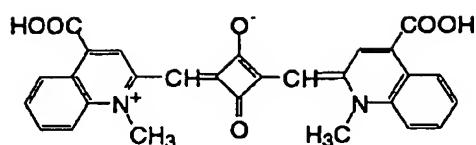
(31)



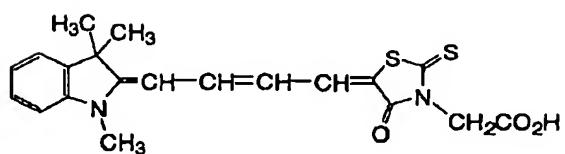
【0145】

【化40】

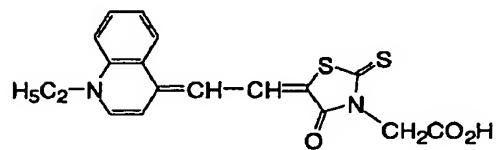
(32)



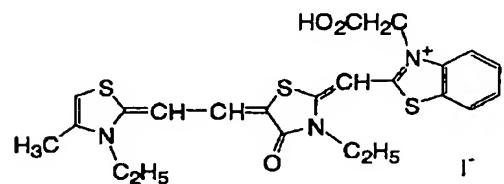
(33)



(34)



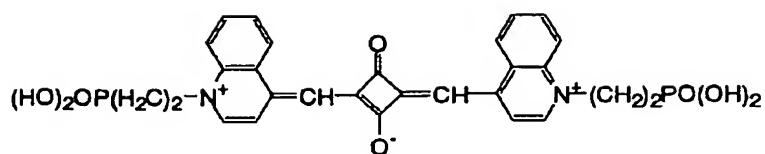
(35)



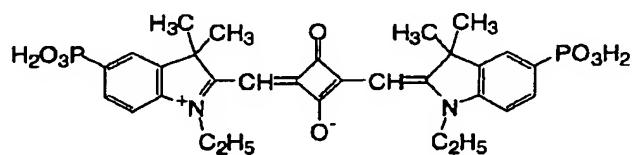
【0146】

【化41】

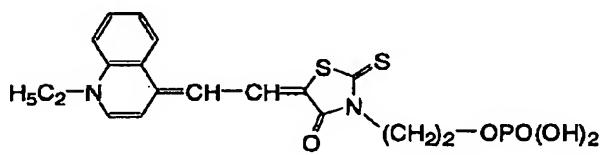
(36)



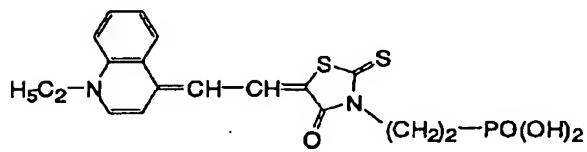
(37)



(38)



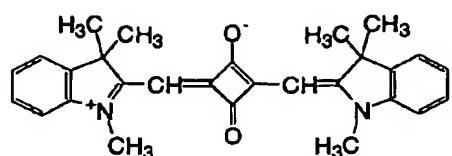
(39)



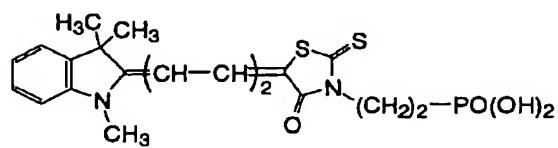
【0147】

【化42】

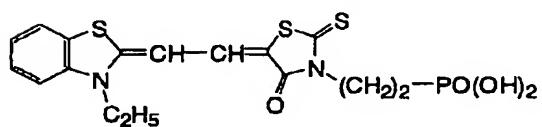
(40)



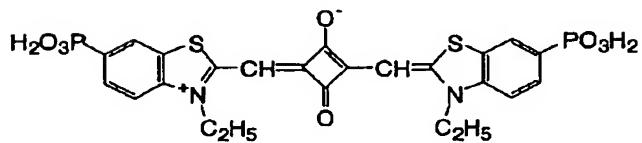
(41)



(42)

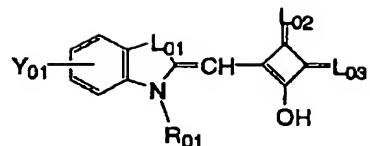


(43)



[0148]

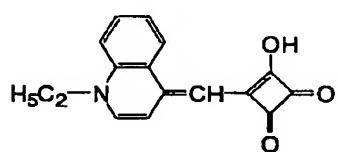
【化43】



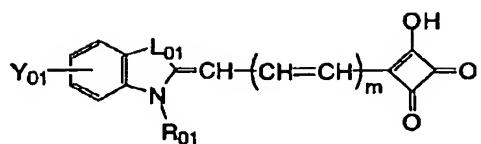
色素	γ_{01}	R_{01}	L_{01}	L_{02}	L_{03}
S-1	4,5-ベンゾ	C_3H_7	$C(CH_3)_2$	O	O
S-2	H	$(CH_2)_3COOH$	$C(CH_3)_2$	O	O
S-3	4,5-ベンゾ	C_2H_5	$C(CH_3)_2$	S	S
S-4	4,5-ベンゾ	C_2H_5	$C(CH_3)_2$	$C(CN)_2$	O
S-5	4,5-ベンゾ	C_2H_5	$C(CH_3)_2$	$C(CN)_2$	$C(CN)_2$
S-6	H	C_2H_5	S	O	O
S-7	5,6-ベンゾ	CH_3	S	O	O
S-8	H	CH_3	O	O	O
S-9	H	CH_3	Se	O	O
S-10	H	CH_3	$N(C_2H_5)$	O	O
S-11	H	C_2H_5	$-CH=CH-$	O	O

【0149】
【化44】

S-12



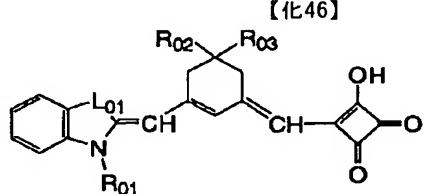
【0150】
【化45】



色素	Y_{01}	R_{01}	L_{01}	m
S-13	H	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1
S-14	4,5-ベンゾ	C_2H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1
S-15	H	CH_3	S	2
S-16	5,6-ベンゾ	C_2H_5	S	3
S-17	5,6-ベンゾ	C_2H_5	S	4
S-18	H	CH_3	O	1

【0151】

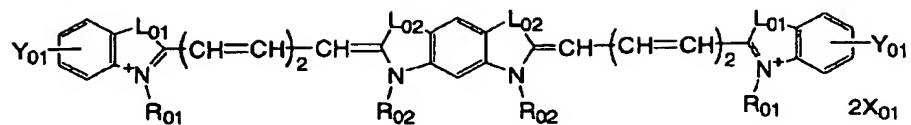
【化46】



色素	R_{01}	R_{02}	R_{03}	L_{01}
S-19	C_2H_5	CH_3	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$
S-20	C_2H_5	CH_3	CH_3	S
S-21	$(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	CH_3	CH_3	O
S-22	C_2H_5	Ph	H	O

【0152】

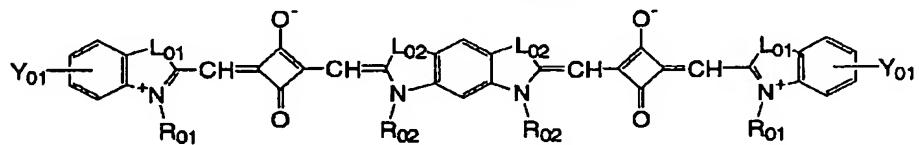
【化47】



色素	Y_{01}	R_{01}	R_{02}	L_{01}	L_{02}	X_{01}
S-23	H	CH_3	CH_3	S	S	I^-
S-24	5-COOH	C_2H_5	CH_3	S	S	I^-
S-25	5-COOH	CH_3	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	I^-
S-26	H	$(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	C_2H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Cl^-
S-27	H	CH_3	C_2H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	O	I^-

[0153]

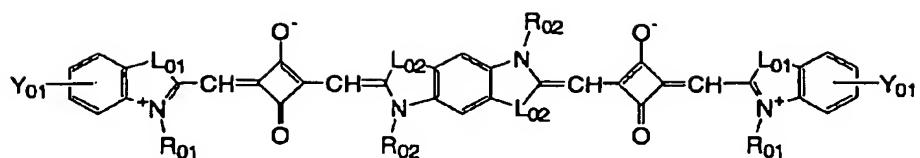
【化48】



色素	Y_{01}	R_{01}	R_{02}	L_{01}	L_{02}
S-28	H	CH_3	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	S
S-29	4,5-ベンゾ	C_3H_7	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	S
S-30	5-COOH	CH_3	CH_3	S	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$
S-31	5-COOH	CH_3	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$
S-32	5-CH ₃	CH_3	C_2H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$

[0154]

【化49】

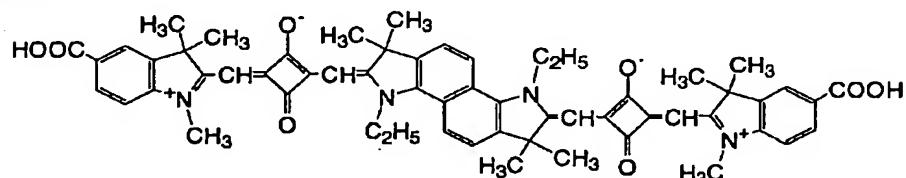


色素	Y ₀₁	R ₀₁	R ₀₂	L ₀₁	L ₀₂
S-33	H	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂	S
S-34	5-SO ₃ H	C ₂ H ₅	CH ₃	C(CH ₃) ₂	S
S-35	5-COOH	CH ₃	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂
S-36	4,5-ベンゾ (CH ₂) ₂ COOH	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₂
S-37	5-CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	NCH ₃	C(CH ₃) ₂

[0155]

【化50】

S-38



[0156]

【化51】

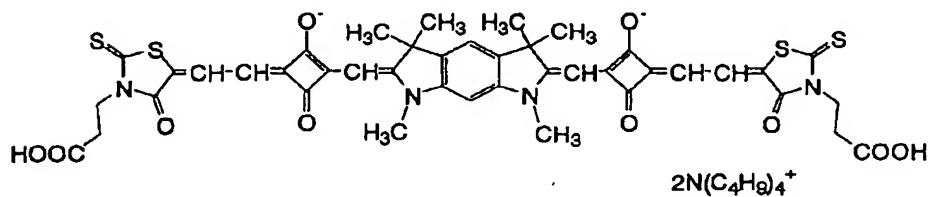
S-39



[0157]

【化52】

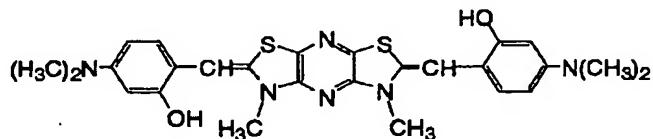
S-40



[0158]

【化53】

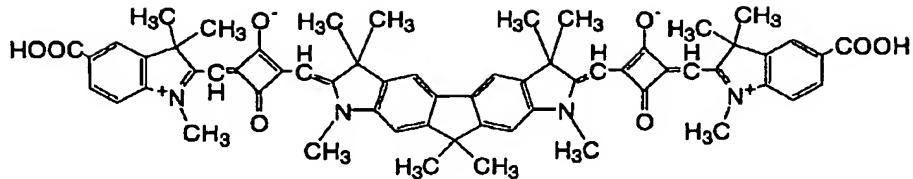
S-41



[0159]

【化54】

S-42



【0160】一般式 (II)、(III) で表される化合物は、F. M. Harmer著「Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds」、John Wiley & Sons社、ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、D. M. Sturmer著「Heterocyclic Compounds-Special Topics in Heterocyclic Chemistry」、第18章、第14節、第482~515頁、John Wiley & Sons社、ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「Rodd's Chemistry of Carbon Compounds」、2nd. Ed., vol. IV, part B、第15章、第369~422頁、Elsevier Science Publishing Company Inc.社、ニューヨーク、1977年刊、英国特許第1,077,611号等に記載の方法により合成することができる。

【0161】式 (IV) により表される化合物は、Dyes and Pigments、第21巻、227~234頁等の記載を参考にして合成することができる。また式 (V) により表される化合物は、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal、第40巻、第3号、第253~258頁、Dyes and Pigments、第21巻、第227~234頁及びこれらの文献中に引用された文献の記載を参考にして合成することができる。

【0162】(4) 半導体微粒子への色素の吸着
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に良く乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬するか、色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等が使用可能である。なお浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。また後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピンドル法、スプレー法等があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、ジメチルスルホキシド、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等）、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン、3-メチルオキサゾリジン、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、炭酸エステル類（炭酸ジエチル、炭酸ブチル等）、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等）、ケトン類（アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサン等）、炭化水素（ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等）やこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0163】色素の溶液の粘度についても、半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液（例えば0.01~500Poise）ではエクストルージョン法の他に各種印刷法が適当であり、また低粘度液（例えば0.1Poise以下）ではスライドホッパー法、ワイヤーバー法又はスピンドル法が適当であり、いずれも均一な膜にすることが可能である。

【0164】このように色素の塗布液の粘度、塗布量、導電性支持体、塗布速度等に応じて、適宜色素の吸着方法を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

【0165】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのが好ましい。また色素の吸着量を増大させるため、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さずに40~80°Cの間で素早く色素を吸着させるのが好ましい。

【0166】色素の全使用量は、導電性支持体の単位表面積 (1m^2) 当たり0.01~100mmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子 1g 当たり0.01~1mmolであるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素が多くすぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる原因となる。

【0167】光電変換の波長域をできるだけ広くするとともに変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することもできる。この場合、光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素及びその割合を選ぶのが好ましい。

【0168】会合のような色素同士の相互作用を低減する目的で、無色の化合物を半導体微粒子に共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）等が挙げられる。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

【0169】余分な色素の除去を促進する目的で、色素

を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-t-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0170】(C) 電荷移動層

電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。電荷移動層に本発明の電解質組成物を用いるが、さらに固体電解質や正孔（ホール）輸送材料を併用することもできる。

【0171】本発明の電解質組成物からなる電荷移動層を形成するには、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法等により感光層上に電解質溶液を塗布し、次いで必要に応じて加熱反応により架橋すればよい。

【0172】塗布法によって電解質層を形成する場合、溶融塩等からなる塗布液に塗布性改良剤（レベリング剤等）等の添加剤を添加して均一な電解質溶液を調整し、これをスピンドルコート法、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法、米国特許第2761418号、同3508947号、同2761791号記載の多層同時塗布方法等の方法により塗布し、その後必要に応じて加熱して、本発明の電荷移動層を形成することができる。加熱温度は色素の耐熱温度等により適当に選択されるが、好ましくは10～150°Cであり、より好ましくは10～100°Cである。加熱時間は加熱温度等にもよるが、5分～72時間程度である。

【0173】好ましい態様によれば、図1に示すように、感光層20中の空隙を完全に埋める量より多い電解質を含有する溶液を塗布するので、得られる電解質層は実質的に導電性支持体の導電層10との境界から対極導電層40との境界までの間に存在すると言える。ここで色素増感半導体を含む感光層20との境界から対極40との境界までの間に存在する電解質層を電荷移動層30とすると、その厚さは0.001～200μmであるのが好ましく、0.1～100μmであるのがより好ましく、0.1～50μmであるのが特に好ましい。電荷移動層30が0.001μmより薄いと感光層中の半導体微粒子21が対極導電層40に接触するおそれがあり、また200μmより厚いと電荷の移動距離が大きくなりすぎ、素子の抵抗が大きくなる。なお感光層20+電荷移動層30の厚さ（実質的に電解質組成物の厚さに等しい）については、0.1～300μmが好ましく、1～130μmがより好ましく、2～75μmが特に好ましい。

【0174】酸化還元対を生成させるために電解質にヨウ素等を導入する場合、前述の電解質溶液に添加する方法、電荷移動層の形成後、これをヨウ素等と共に密閉容器内に置き電解質中に拡散させる手法等により導入することができる。また、後述の対極にヨウ素等を塗布或いは蒸着し、光電変換素子を組み立てたときに電荷移動層

中に導入することも可能である。

【0175】(D) 対極

対極は、光電変換素子を光電気化学電池としたとき、光電気化学電池の正極として作用するものである。対極は前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、又は導電性金属酸化物（インジウムースズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドープしたもの等）が挙げられる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラス又はプラスチックであり、これに上記の導電剤を塗布又は蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、3nm～10μmが好ましい。対極導電層が金属製である場合は、その厚さは好ましくは5μm以下であり、さらに好ましくは5nm～3μmの範囲である。

【0176】導電性支持体と対極のいずれか一方又は両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質的に透明であれば良い。発電効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属又は導電性の酸化物を蒸着したガラス又はプラスチック、或いは金属薄膜を使用できる。

【0177】対極を設ける手順としては、(I)電荷移動層を形成した後でその上に設ける場合と、(II)色素増感半導体微粒子の層の上にスペーサーを介して対極を配置した後でその空隙に電解質溶液を充填する場合の2通りある。(I)の場合、電荷移動層上に直接導電材を塗布、メッキ又は蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側を貼り付ける。また(II)の場合、色素増感半導体微粒子層の上にスペーサーを介して対極を組み立てて固定し、得られた組立体の開放端を電解質溶液に浸漬し、毛細管現象又は減圧を利用して色素増感半導体微粒子層と対極との空隙に電解質溶液を浸透させる。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質及び設置方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体の場合と同じである。

【0178】(E) その他の層

電極として作用する導電性支持体及び対極の一方又は両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法を利用できるが、生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性及び塗膜の均一性を考えた場合、スライドホッパー法やエクストルージョン法が適している。これらの機

能性層の形成には、その材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。また、対極と導電性支持体の短絡を防止するため、予め導電性支持体と感光層の間に緻密な半導体の薄膜層を下塗り層として塗設しておくこともできる。下塗り層として好ましいのはTiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、W₀₃、ZnO、Nb₂O₅であり、さらに好ましくはTiO₂である。下塗り層はElectrochimi. Acta 40, 643-652 (1995)に記載されているスプレーパイロリシス法により塗設することができる。下塗り層の好ましい膜厚は5~1000nm以下であり、10~500nmがさらに好ましい。

【0179】(F)光電変換素子の内部構造の具体例
上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面から光の入射が可能な構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2~図8に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を例示する。

【0180】図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造となっている。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷移動層30及び対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上にさらに導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、一部金属リード11を設けた2つの透明基板50a上に、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40aを設け、それらの間に下塗り層60と感光層20と電荷移動層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。図6は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30及び対極導電層40を設け、この上に支持基板50を配置したものであり導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50上に導電層10を有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷移動層30及び透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。

【0181】〔3〕光電気化学電池

本発明の光電気化学電池は、上記光電変換素子に外部回路で仕事をさせるようにしたものである。光電気化学電池は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電

性支持体及び対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。

【0182】〔4〕色素増感型太陽電池

本発明の光電変換素子をいわゆる太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。以下、本発明の光電変換素子を用いた太陽電池のモジュール構造について説明する。

【0183】本発明の色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが構成され、その上を充填樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られている。本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所及び環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。

【0184】代表的なスーパーストレートタイプ或いはサブストレートタイプのモジュールは、片側又は両側が透明で反射防止処理を施された支持基板の間に一定間隔にセルが配置され、隣り合うセル同士が金属リード又はフレキシブル配線等によって接続され、外縁部に集電電極が配置されており、発生した電力を外部に取り出される構造となっている。基板とセルの間には、セルの保護や集電効率向上のため、目的に応じエチレンビニルアセテート(EVA)等様々な種類のプラスチック材料をフィルム又は充填樹脂の形で用いてもよい。また、外部からの衝撃が少ないところなど表面を硬い素材で覆う必要のない場所において使用する場合には、表面保護層を透明プラスチックフィルムで構成し、又は上記充填樹脂を硬化させることによって保護機能を付与し、片側の支持基板をなくすことが可能である。支持基板の周囲は、内部の密封及びモジュールの剛性を確保するため金属製のフレームでサンドイッチ状に固定し、支持基板とフレームの間は封止材料で密封シールする。また、セルそのものや支持基板、充填材料及び封止材料に可撓性の素材を用いれば、曲面の上に太陽電池を構成することもできる。

【0185】スーパーストレートタイプの太陽電池モジュールは、例えば、基板供給装置から送り出されたフロント基板をベルトコンベヤ等で搬送しながら、その上にセルを封止材料—セル間接続用リード線、背面封止材料等と共に順次積層した後、背面基板又は背面カバーを乗せ、外縁部にフレームをセットして作製することができる。

【0186】一方、サブストレートタイプの場合、基板供給装置から送り出された支持基板をベルトコンベヤ等

で搬送しながら、その上にセルをセル間接続用リード線、封止材料等と共に順次積層した後、フロントカバーを乗せ、周縁部にフレームをセットして作製することができる。

【0187】本発明の光電変換素子を基板一体型モジュール化した構造の一例を図9に示す。図9は、透明な基板50aの一方の面上に透明な導電層10aを有し、この上にさらに色素吸着TiO₂を含有した感光層20、電荷移動層30及び金属対極導電層40を設けたセルがモジュール化されており、基板50aの他方の面には反射防止層70が設かれている構造を表す。このような構造とする場合、入射光の利用効率を高めるために、感光層20の面積比率（光の入射面である基板50a側から見たときの面積比率）を大きくした方が好ましい。

【0188】図9に示した構造のモジュールの場合、基板上に透明導電層、感光層、電荷移動層、対極等が立体的かつ一定間隔で配列されるように、選択メッキ、選択エッティング、CVD、PVD等の半導体プロセス技術、或いはパターン塗布又は広幅塗布後のレーザースクライビング、プラズマCVM (Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p373-381等に記載)、研削等の機械的手法等によりパターニングすることで所望のモジュール構造を得ることができる。

【0189】以下にその他の部材や工程について詳述する。

【0190】封止材料としては、耐候性付与、電気絶縁性付与、集光効率向上、セル保護性（耐衝撃性）向上等の目的に応じ液状EVA（エチレンビニルアセテート）、フィルム状EVA、フッ化ビニリデン共重合体とアクリル樹脂の混合物等、様々な材料が使用可能である。モジュール外縁と周縁を囲むフレームとの間は、耐候性及び防湿性が高い封止材料を用いるのが好ましい。また、透明フィラーを封止材料に混入して強度や光透過率を上げることができる。

【0191】封止材料をセル上に固定するときは、材料の物性に合った方法を用いる。フィルム状の材料の場合はロール加圧後加熱密着、真空加圧後加熱密着等、液又はペースト状の材料の場合はロールコート、バーコート、スプレーコート、スクリーン印刷等の様々な方法が可能である。

【0192】支持基板としてPET、PEN等の可撓性素材を用いる場合は、ロール状の支持体を繰り出してその上にセルを構成した後、上記の方法で連続して封止層を積層することができ、生産性が高い。

【0193】発電効率を上げるために、モジュールの光取り込み側の基板（一般的には強化ガラス）の表面には反射防止処理が施される。反射防止処理方法としては、

反射防止膜をラミネートする方法、反射防止層をコーティングする方法がある。

【0194】また、セルの表面をグルーピング又はテクスチャリング等の方法で処理することによって、入射した光の利用効率を高めることが可能である。

【0195】発電効率を上げるためには、光を損失なくモジュール内に取り込むことが最重要であるが、光電変換層を透過してその内側まで到達した光を反射させて光電変換層側に効率良く戻すことも重要である。光の反射率を高める方法としては、支持基板面を鏡面研磨した後、AgやAl等を蒸着又はメッキする方法、セルの最下層にAl-Mg又はAl-Tiなどの合金層を反射層として設ける方法、アニール処理によって最下層にテクスチャ構造を作る方法等がある。

【0196】また、発電効率を上げるためにはセル間接続抵抗を小さくすることが、内部電圧降下を抑える意味で重要である。セル同士を接続する方法としては、ワイヤーボンディング、導電性フレキシブルシートによる接続が一般的であるが、導電性粘着テープや導電性接着剤を用いてセルを固定すると同時に電気的に接続する方法、導電性ホットメルトを所望の位置にパターン塗布する方法等もある。

【0197】ポリマーフィルム等のフレキシブル支持体を用いた太陽電池の場合、ロール状の支持体を送り出しながら前述の方法によって順次セルを形成し、所望のサイズに切断した後、周縁部をフレキシブルで防湿性のある素材でシールすることにより電池本体を作製できる。また、Solar Energy Materials and Solar Cells, 48, p383-391記載の「SCAF」とよばれるモジュール構造とすることもできる。更に、フレキシブル支持体を用いた太陽電池は曲面ガラス等に接着固定して使用することもできる。

【0198】以上詳述したように、使用目的や使用環境に合わせて様々な形状・機能を持つ太陽電池を製作することができる。

【0199】

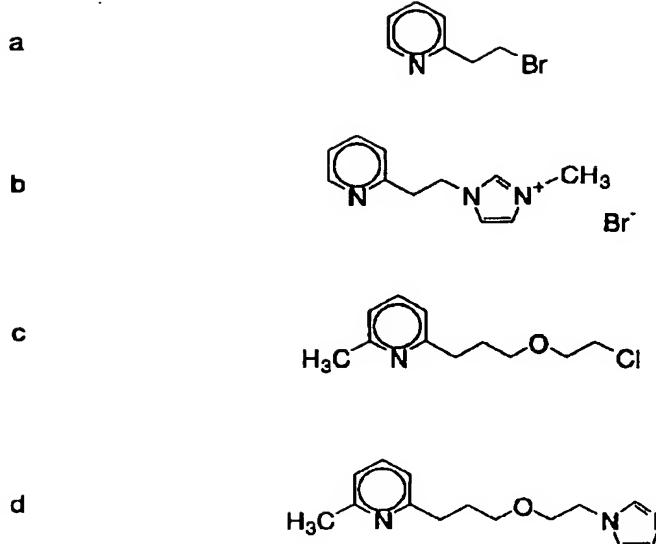
【実施例】以下、具体例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0200】1. 一般式（1）により表される化合物の合成例

下記化合物a～dを用いて、本発明の一般式（1）により表される化合物を合成した。合成した化合物の構造は¹H-NMRIにより確認した。なお、合成した化合物の含水率はカールフィッシャー法により測定し、粘度測定はB型粘度計（トキメック（株）製）を用いて行った。

【0201】

【化55】



【O202】(A) (1-a) の合成

5.58gの化合物aと3.7gのN-メチルイミダゾールを15mlの酢酸エチルに溶解させ、室温で48時間反応させた。酢酸エチル相をデカンテーションにより除去した後、減圧加熱下乾燥して化合物bを含む粗生成物1.8gを得た。この粗生成物1.8gとヨウ化ナトリウム3.0gを20mlのアセトニトリル中で混合し、加熱還流下5時間反応させた。反応終了後、沈殿をろ過により除き、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラムにより精製して1.0gの(1-a)を得た。得られた(1-a)の含水率は0.3%であり、25°Cでの粘度は $\eta = 832\text{cp}$ 以上であった。

【O203】(B) (1-b) の合成

化合物bを含む上記粗生成物1.8gとN-リチオトリフルオロメタンスルホンイミド2.0gを20mlの水中で室温下、30分間搅拌した。これを塩化メチレンで抽出、濃縮して1.7gの(1-b)を油状物として得た。これを更に50°C、5mmHgの条件下で5時間乾燥して得た化合物(1-b)の含水率は0.15%であり、25°Cでの粘度は $\eta = 355\text{cp}$ であった。

【O204】(C) (1-c) の合成

3.15gの(1-a)と1.95gのテトラフルオロほう酸銀を25mlの水中で混合した。次にセライトを用いて沈殿物をろ過し、水を濃縮し、50°C、5mmHgの条件下で5時間乾燥して、1.8gの(1-c)を得た。得られた(1-c)の含水率は0.2%であり、25°Cでの粘度は $\eta = 1100\text{cp}$ であった。

【O205】(D) (4-a) の合成

2.2gの65%油性水素化ナトリウムを50mlのDMFに懸濁させ、0°Cにて、3.4gのイミダゾールを分割添加した。添加終了後、10mlのDMFに10.7gの化合物cを溶解した溶液を加え、室温で24時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルカラム(溶離液：塩化メチレン/メタノール=10/1)により精製して9.8gの化合物dを得た。

【O206】続いて、2.5gの化合物dと0.63mlのヨウ化メチルを10mlの酢酸エチルに溶解させ、室温で24時間反応させた。反応終了後、溶媒を減圧留去し、シリカゲルカラム(溶離液：塩化メチレン/メタノール=4/1)により精製し、50°C、1mmHgの条件下で5時間乾燥して1.82gの(4-a)を得た。得られた(4-a)の含水率は0.3%であり、25°Cでの粘度は $\eta = 2000\text{cp}$ 以上であった。

【O207】(E) (4-b) の合成

1.8gの(4-a)と1.33gのN-リチオトリフルオロメタンスルホンイミドを20mlの水中で室温下、1時間搅拌した。反応液を塩化メチレンで抽出、濃縮し、50°C、5mmHgの条件下で5時間乾燥して1.6gの(4-b)を油状物として得た。得られた(4-b)の含水率は0.2%であり、25°Cでの粘度は $\eta = 333\text{cp}$ であった。

【O208】(F) (4-c) の合成

2.0gの(4-a)と1.0gのテトラフルオロほう酸銀を20mlの水中で混合した。次にセライトを用いて沈殿物をろ過し、水を濃縮し、50°C、5mmHgの条件下で5時間乾燥して1.3gの(4-c)を油状物として得た。得られた(4-c)の含水率は0.2%であり、25°Cでの粘度は $\eta = 2000\text{cp}$ であった。

【O209】(G) (4-d) の合成

2.0gの(4-a)と0.86gのチオシアン酸銀を80mlの水中で混合した。これを48時間搅拌させ、セライトを用いて沈殿物をろ過した。得られた溶液の水を濃縮し、シリカゲルカラムにより精製した後、50°C、5mmHgの条件下で5時間乾燥して0.6gの(4-d)を油状物として得た。得られた(4-d)の含水率は0.3%であり、25°Cでの粘度は $\eta = 200\text{cp}$ 以上であった。

【O210】(H) (4-e) の合成

3.87gの(4-a)と2.3gのトリフルオロ酢酸銀を20mlの水中で混合し、セライトを用いて沈殿物をろ過した。得られた溶液の水を濃縮し、シリカゲルカラムにより精製し

た後、50°C、5mmHgの条件下で5時間乾燥して1.4gの(4-e)を油状物として得た。得られた(4-e)の含水率は0.5%であり、25°Cでの粘度は $\eta = 2000\text{cp}$ 以上であった。

【O 2 1 1】 (I) (4-f) の合成

2.0gの(4-a)と1.05gのメタンスルホン酸銀を20mlの水中で混合し、セライトを用いて沈殿物をろ過した。得られた溶液の水を濃縮し、シリカゲルカラムにより精製した後、50°C、5mmHgの条件下で5時間乾燥して1.3gの(4-f)を油状物として得た。得られた(4-f)の含水率は0.5%であり、25°Cでの粘度は $\eta = 2000\text{cp}$ 以上であった。

【O 2 1 2】 (J) 他の一般式(1)により表される化合物の合成

上記以外の本発明の一般式(1)により表される化合物も、上記化合物と同様にして容易に合成できる。

【O 2 1 3】 2. 光電気化学電池の作製

(A) 二酸化チタン分散液の調製

内側をテフロン(登録商標)コーティングした内容積200mlのステンレス製容器に二酸化チタン微粒子(日本アエロジル(株)製、Degussa P-25)15g、水45g、分散剤(アルドリッヂ社製、Triton X-100)1g、直径0.5mmのジルコニアビーズ(ニッカトー社製)30gを入れ、サンドグラインダーミル(アイメックス社製)を用いて1500rpmで2時間分散処理した。得られた分散液からジルコニアビーズをろ過により除去した。得られた分散液中の二酸化チタン微粒子の平均粒径は2.5μmであった。なお粒径はMALVERN社製のマスター サイザーにて測定した。

【O 2 1 4】 (B) 色素を吸着したTiO₂電極の作製

フッ素をドープした酸化スズ層を有する導電性ガラス(旭硝子(株)製TCOガラス-Uを20mm×20mmの大きさに切断加工したもの、表面抵抗約30Ω/□)の導電面側にガラス棒を用いて上記分散液を塗布した。半導体微粒子の塗布量は20g/m²とした。その際、導電面側の一部(端から3mm)に粘着テープを張ってスペーサーとし、粘着テープが両端に来るようガラスを並べて一度に8枚ずつ塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次にこのガラスを電気炉(ヤマト科学(株)製マッフル炉FP-32型)に入れ、450°Cにて30分間焼成し、TiO₂電極を得た。この電極を取り出し冷却した

後、表1に示す色素のエタノール溶液($3 \times 10^{-4}\text{mol/l}$)に3時間浸漬した。色素の染着したTiO₂電極を4-t-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥した。色素の塗布量は、色素の種類に応じ、適宜0.1~10mmol/m²の範囲から選択した。

【O 2 1 5】 (C) 光電気化学電池の作成

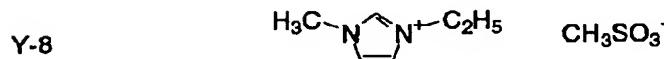
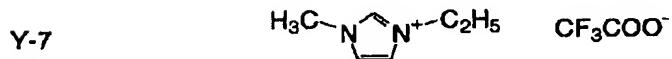
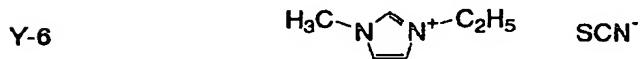
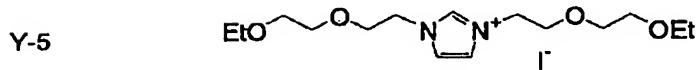
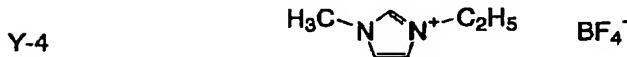
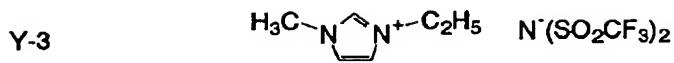
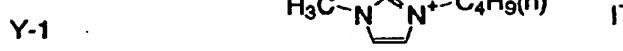
上述のように作製した色素増感TiO₂電極基板(20mm×20mm)をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解質組成物を染み込ませ、電解質をTiO₂電極中に導入し、図1に示す、導電性ガラスからなる導電性支持体層(ガラスの透明基板50a上に導電層10aが設層されたもの)、色素増感TiO₂の感光層20、電荷移動層30、白金からなる対極導電層40及びガラスの透明基板50aを順に積層しエポキシ系封止剤で封止した光電気化学電池を作製した。ただし、電解質組成物の粘度が高く、毛細管現象を利用して電解質組成物を染み込ませることが困難な場合は、電解質組成物を50°Cに加温し、これをTiO₂電極に塗布した後、この電極を減圧下に置き、電解質組成物が十分浸透し電極中の空気が抜けた後、白金蒸着ガラス(対極)を重ね合わせて、同様に光電気化学電池を作製した。

【O 2 1 6】 電解質組成物と色素を変更して上述の工程を行い、実施例1~30及び比較例1~15の光電気化学電池を作製した。各光電気化学電池に用いた電解質組成物の組成、得られた感光層の厚さ、及び用いた色素を併せて表1に示す。表1中のBCEはビスシアノエチルエーテルを表す。なお、実施例で用いた本発明の電解質塩は、それに水素を付加してなる化合物の共役酸のpKaが3~15である置換基を含む。そのような置換基は(1-a)~(1-f)及び(15-c)においてはピリジル基(水素を付加してなる化合物の共役酸のpKa: 5)であり、(2-b)、(2-c)、(3-d)、(3-e)、(4-c)~(4-f)及び(5-c)においてはα-ピコリル基(同pKa: 6)であり、(7-c)においては2-メチルイミダゾリル基(同pKa: 8)であり、(13-c)においてはイミダゾリル基(同pKa: 7)である。また実施例及び比較例の電解質組成物に用いた、本発明の化合物以外の化合物(Y-1)~(Y-8)の構造を以下に示す。

【O 2 1 7】

【表1】

光電気化学 電池	電解質組成物（質量%） (下記組成にヨウ素2質量%を添加)	BCE(88)	感光層厚み μ m	色素（DMF 中での モル吸光係数）
比較例 1	Y-1 (10)	BCE(88)	6.5	R-1(14000)
比較例 2	Y-1(10)/Y-2(5)	BCE(83)	6.5	R-1(14000)
実施例 1	1-a(10)	BCE(88)	6.5	R-1(14000)
比較例 3	Y-1(10)/Y-3(38)	BCE(50)	6.5	R-1(14000)
比較例 4	Y-1(10)/Y-3(58)	BCE(30)	6.5	R-1(14000)
比較例 5	Y-1(10)/Y-3(78)	BCE(10)	6.5	R-1(14000)
実施例 2	1-a(10)/Y-3(58)	BCE(30)	6.5	R-1(14000)
実施例 3	1-a(10)/Y-3(78)	BCE(10)	6.5	R-1(14000)
実施例 4	1-a(10)/Y-3(88)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 6	Y-1(70)/Y-3(28)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 7	Y-1(70)/Y-4(28)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 8	Y-1(70)/Y-6(28)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 9	Y-1(70)/Y-7(28)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 10	Y-1(70)/Y-8(28)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 11	Y-1(70)/Y-3(18)/Y-2(10)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 12	Y-1(70)/Y-4(18)/Y-2(10)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 13	Y-1(70)/Y-6(18)/Y-2(10)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 14	Y-1(70)/Y-7(18)/Y-2(10)	—	6.5	R-1(14000)
比較例 15	Y-1(70)/Y-8(18)/Y-2(10)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 5	Y-1(70)/1-b(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 6	Y-1(70)/1-c(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 7	Y-1(70)/1-d(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 8	Y-1(70)/1-e(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 9	Y-1(70)/1-f(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 10	Y-1(70)/2-b(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 11	Y-1(70)/2-c(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 12	Y-1(70)/4-c(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 13	Y-1(70)/4-d(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 14	Y-1(70)/4-e(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 15	Y-1(70)/4-f(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 16	Y-5(70)/4-d(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 17	Y-5(70)/4-e(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 18	Y-5(70)/3-d(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 19	Y-5(70)/3-e(28)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 20	Y-1(70)/Y-4(20)/4-c(8)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 21	Y-1(70)/Y-4(23)/5-c(5)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 22	Y-1(70)/Y-4(20)/7-c(8)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 23	Y-1(70)/Y-4(20)/13-c(8)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 24	Y-1(70)/Y-4(20)/15-c(8)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 25	Y-5(70)/Y-6(18)/4-d(10)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 26	Y-5(70)/Y-7(18)/4-e(10)	—	6.5	R-1(14000)
実施例 27	Y-1(70)/1-b(28)	—	4.8	R-1(14000)
実施例 28	Y-1(70)/1-b(28)	—	3.3	R-1(14000)
実施例 29	Y-1(70)/2-c(28)	—	3.3	(5)(300000) (26)(70000)
実施例 30	Y-1(70)/4-c(28)	—	3.3	(9)(150000) S-1(70000)



【0219】3. 光電変換効率の測定
 500Wのキセノンランプ（ウシオ電気（株）製）の光をAM 1.5フィルター（Oriel社製）及びシャープカットフィルター（Kenko L-42）を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は72mW/cm²であった。この模擬太陽光を、55°Cにて、作製した各光電気化学電池に照射し、発生した電気を電流電圧測定装置

（ケースレーSMU238型）にて測定した。これにより求められた各光電気化学電池の開放電圧（Voc）、短絡電流密度（Jsc）、形状因子（FF）、変換効率（η）及び80時間暗所保存後の変換効率の低下率を表2に示す。

【0220】

【表2】

光電気化学電池	開放電圧(Voc) V	短絡電流密度(Jsc) mA/cm ²	形状因子(FF)	変換効率(η) %	低下率(80時間 暗所保存後) %
比較例 1	0.60	9.7	0.66	5.3	91
比較例 2	0.65	9.2	0.67	5.6	89
実施例 1	0.65	9.3	0.67	5.6	66
比較例 3	0.52	6.6	0.65	3.1	43
比較例 4	0.47	6.1	0.66	2.6	35
比較例 5	0.43	6.0	0.66	2.4	26
実施例 2	0.63	6.8	0.64	3.8	18
実施例 3	0.60	6.5	0.65	3.5	10
実施例 4	0.58	6.3	0.64	3.2	5
比較例 6	0.41	6.0	0.65	2.2	4
比較例 7	0.55	6.7	0.66	3.4	6
比較例 8	0.51	7.5	0.64	3.4	6
比較例 9	0.56	6.9	0.62	3.3	7
比較例 10	0.54	6.8	0.63	3.2	7
比較例 11	0.50	5.8	0.64	2.6	23
比較例 12	0.60	6.5	0.66	3.6	22
比較例 13	0.56	7.4	0.63	3.6	24
比較例 14	0.62	6.8	0.62	3.6	24
比較例 15	0.60	6.6	0.61	3.4	25
実施例 5	0.60	7.2	0.63	3.8	5
実施例 6	0.64	7.3	0.64	4.2	6
実施例 7	0.62	7.6	0.63	4.1	6
実施例 8	0.66	7.0	0.63	4.0	5
実施例 9	0.65	7.1	0.61	3.9	7
実施例 10	0.59	7.1	0.65	3.8	6
実施例 11	0.63	7.1	0.66	4.1	4
実施例 12	0.64	7.2	0.64	4.1	5
実施例 13	0.63	7.6	0.63	4.2	5
実施例 14	0.67	7.1	0.63	4.2	6
実施例 15	0.66	7.2	0.61	4.0	5
実施例 16	0.65	7.8	0.63	4.4	5
実施例 17	0.68	7.3	0.63	4.3	5
実施例 18	0.66	7.9	0.63	4.6	6
実施例 19	0.68	7.4	0.63	4.4	5
実施例 20	0.66	7.4	0.65	4.3	5
実施例 21	0.64	7.4	0.65	4.3	6
実施例 22	0.64	7.6	0.65	4.4	5
実施例 23	0.63	7.3	0.66	4.2	5
実施例 24	0.63	7.2	0.66	4.2	7
実施例 25	0.64	7.8	0.63	4.4	6
実施例 26	0.67	7.3	0.63	4.3	6
実施例 27	0.60	6.7	0.64	3.6	5
実施例 28	0.60	8.5	0.64	3.5	4
実施例 29	0.62	7.2	0.66	4.1	5
実施例 30	0.63	7.5	0.65	4.3	6

【0221】表2より、電解質に有機溶媒を多く含む光電気化学電池（実施例1及び2、比較例1～4）では暗所保存後の劣化が著しいが、その中では、本発明の実施例2の光電気化学電池は、従来のイミダゾリウム塩を用いた比較例1、3及び4やこれに塩基性化合物(Y-2)を併用した比較例2の光電気化学電池よりも変換効率の低下率が改善されていることがわかる。また、変換効率の低下率を10%以内に抑えるためには電解質組成物の溶媒含有量は10質量%が限度であり、溶媒を使用しないことがより好ましいことがわかる。溶媒含有量10質量%以下の電解質組成物を用いた光電気化学電池においては、

既存のイミダゾリウム塩のみを電解質として用いた光電気化学電池（比較例6～10）及びこれに既存の塩基性化合物(Y-2)を併用した光電気化学電池（比較例11～15）では開放電圧及び変換効率が低く、変換効率の低下率は本発明の光電気化学電池と同等か、それ以下である。一方、本発明の電解質組成物を用いた光電気化学電池では開放電圧が高く、それに伴い変換効率が向上していることがわかる。また、オキシエチレン基を有する塩との組み合わせにより変換効率が向上する（実施例16～19）。さらに、感光層を薄くするとそれに伴い短絡電流密度の低下が見られる（実施例5：6.5μm、実施例27：4.8μ

m、実施例28: $3.3\mu m$) が、光吸収率の高い色素を組み合わせることにより光電変換効率が向上することが実施例29及び30の結果からわかる。

【O 2 2 2】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の電解質組成物は耐久性及び電荷輸送能に優れ、この電解質組成物を用いた光電変換素子は優れた光電変換特性を有し、経時での特性劣化が少ない。かかる光電変換素子からなる光電気化学電池は太陽電池として極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 2】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 3】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 4】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 5】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 6】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 7】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

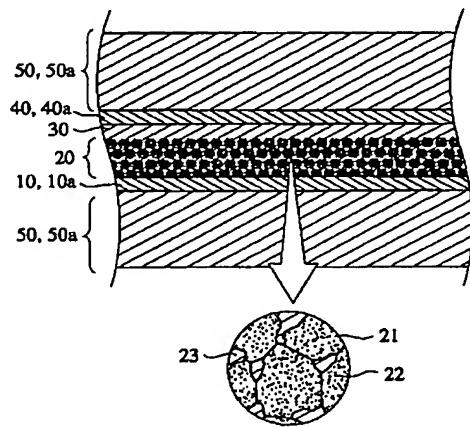
【図 8】 本発明の好ましい光電変換素子の構造を示す部分断面図である。

【図 9】 本発明の光電変換素子を用いた基板一体型太陽電池モジュールの構造の一例を示す部分断面図である。

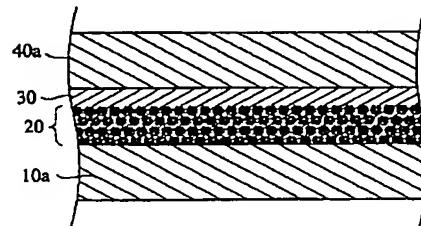
【符号の説明】

- 10・・・導電層
- 10a・・・透明導電層
- 11・・・金属リード
- 20・・・感光層
- 21・・・半導体微粒子
- 22・・・色素
- 23・・・電解質
- 30・・・電荷移動層
- 40・・・対極導電層
- 40a・・・透明対極導電層
- 50・・・基板
- 50a・・・透明基板
- 60・・・下塗り層
- 70・・・反射防止層

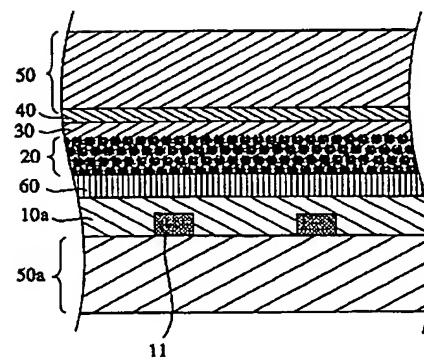
【図 1】



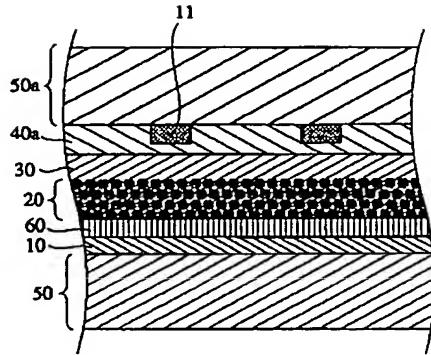
【図 2】



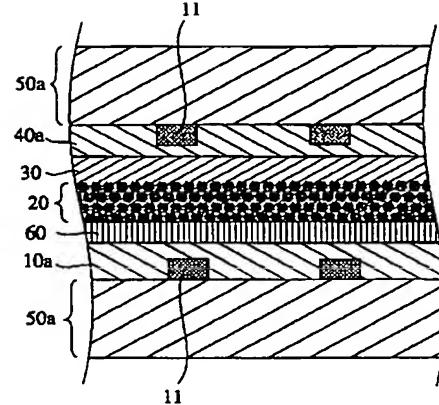
【図 3】



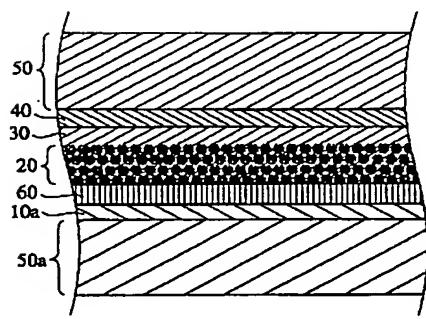
【図4】



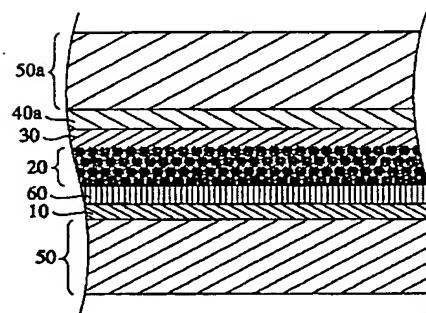
【図5】



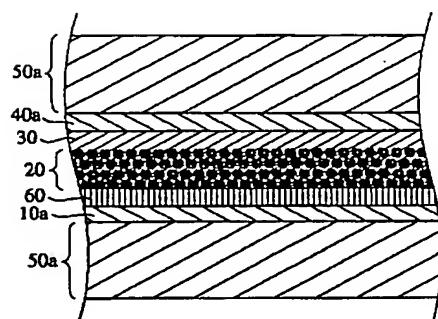
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

